

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**PROCESOS DE CRECIMIENTO DE
NANOESTRUCTURAS EN MEZCLAS DE
POLIOLEFINAS INDUCIDOS POR FLUJO
VISCOELÁSTICO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Nuria Robledo Álvaro

Bajo la dirección de los doctores

Javier Martínez de Salazar Bascuñana
Juan Francisco Vega Borrego

Madrid, 2012

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA MACROMOLECULAR



Procesos de Crecimiento de Nanoestructuras en Mezclas de Poliolefinas Inducidos por Flujo Viscoelástico

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

Memoria presentada por

Nuria Robledo Álvaro

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por la

Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 2011

Procesos de Crecimiento de Nanoestructuras en Mezclas de Poliolefinas Inducidos por Flujo Viscoelástico

Directores

Javier Martínez de Salazar Bascuñana

Juan Francisco Vega Borrego

Instituto de Estructura de la Materia. CSIC

Tutor

Ana María Rubio Caparrós

Dpto. Química Física I. Facultad CC. Químicas. UCM

Memoria presentada por

Nuria Robledo Álvaro

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por la

Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 2011

A mis padres

A Borgia

Agradecimientos

Durante estos años son muchas las personas que han contribuido con su tiempo y conocimientos, así como con su apoyo incondicional, para que este proyecto se hiciera realidad. Personalmente, me resulta muy difícil expresarlo con palabras, pero intentaré hacerlo lo mejor posible.

En primer lugar quiero mostrar mi agradecimiento al Prof. Javier Martínez de Salazar y al Dr. Juan Francisco Vega, directores de esta Tesis, ya que he tenido la suerte de contar con dos grandes especialistas, que conocen como nadie a las poliolefinas. Gracias por vuestra accesibilidad, inestimable ayuda, dedicación y consejos durante todo este tiempo.

Al Dr. Guillermo Mena, Director del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, por facilitar en todo momento el trabajo en el centro. También quiero agradecer al CSIC por la financiación de este trabajo a través del programa I3P de contratos para postgraduados. A los Dres. Araceli Flores y Fernando Ania, del Departamento de Física Macromolecular, del Instituto de Estructura de la Materia, por iniciarme en las técnicas de difracción de rayos X y microdureza, y poner a mi disposición todos los equipos. Y a la Dra. Ana María Rubio del Departamento de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid por haber tutelado este trabajo.

A la industria Dow® Chemical Ibérica, S.L., sin la cual esta Tesis no se podría haber realizado. Gracias por el suministro de todos los materiales utilizados para este estudio y, especialmente, a Felip Vidiella, Director de investigación para Europa de materiales plásticos, por su intervención en la financiación de este trabajo. Y también quiero agradecer muy especialmente a Jesús Nieto por creer en la investigación básica y confiar en este proyecto desde el inicio.

A las Dras. Gemma Montalvo y Mercedes Valiente, del Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá, por haberme iniciado en la investigación y darme mi primera oportunidad.

A todos mis compañeros del Grupo de Estructura Molecular y Propiedades de Polímeros (GEMPPPO) del Departamento de Física Macromolecular, del Instituto de Estructura de la Materia: Víctor, Javi, Sonia, Teresa, Jon, Sara y Rafa, gracias por ser algo más que compañeros de trabajo y hacer más llevaderos los momentos de agobio. Y, como no, gracias por esas cañas, conciertos y algún que otro viajecillo que estoy deseando repetir.

A mis amigas de Alcalá, son muchos ya los momentos y los años que han pasado desde el Complutense; a mis químicos favoritos y a los que hemos ido *“adoptando”* año tras año, en nuestra cena anual, allá por San Alberto Magno. Y por supuesto, también quiero agradecer a toda mi familia, que desde hace poco tiempo es algo más numerosa, gracias por vuestro cariño, y en especial a mis dos *“sobris”*, que son la alegría de la casa.

Y por último, las tres personas que más me han influenciado, que más felicidad me han aportado y que, por supuesto, más han sufrido mis malos momentos durante esta Tesis, aunque es inútil intentar expresar en unas líneas todo lo que les tengo que agradecer. A mis padres, incondicionales, parece que me los hubieran hecho a medida, gracias por vuestra confianza, ánimos y cariño. Y a Borja, que apareció al principio de este proyecto y ha sabido ayudarme como nadie, gracias por estar siempre ahí, por tu cariño, consejos, comprensión y sobre todo por tu infinita paciencia.

A todos vosotros, muchísimas gracias.

Nuria

Prólogo

Esta memoria de tesis constituye la undécima que se realiza al amparo de la colaboración establecida en los últimos decenios entre el Instituto de Estructura de la Materia (IEM) del CSIC y las empresas Repsol-YPF y Dow Chemical. Iniciada a finales del año 92, la línea de colaboración se ha mantenido durante estos 19 años con etapas de mayor o menor intensidad en la actividad dependiendo del interés de las Instituciones implicadas.

El tema de colaboración que nos atañe en esta memoria se inició por el interés expresado por Dow Chemical en mejorar las propiedades ópticas de películas delgadas de mezclas de poliolefinas y en desarrollar nuevos productos alternativos a través de la utilización de diferentes componentes de las mezclas. La tesis, se centra, pues en buscar nuevas rutas de mezclas y en caracterizar de manera exquisita los polímeros de base de tal manera que se mejoren las propiedades finales del producto. Es un trabajo difícil puesto que, como se verá a lo largo de la exposición de la memoria, las arquitecturas iniciales de los polímeros son complejas y la interacción entre los componentes, es decir, su grado de miscibilidad o interpenetración molecular, es tarea complicada dada el escaso contraste de densidad que presentan los componentes de las mezclas. La alternativa metodológica que se ha demostrado más eficaz es el análisis detallado de las funciones viscoelásticas. Así pues, el estudio reológico es la herramienta esencial en este trabajo. Los datos referentes a las propiedades de estado sólido, aún siendo importantes, no añaden nuevas perspectivas de interpretación al estudio de la compatibilidad aunque sí permiten corroborar los resultados reológicos obtenidos. Se dedica, pues, a su estudio un capítulo destacando el carácter formativo que posee dicho estudio.

Este proyecto de tesis establece también el final de un ciclo de investigación dedicado a las poliolefinas, en gran parte motivado por la práctica desaparición de las líneas de investigación en el ámbito europeo debido al nuevo emplazamiento de los centros de producción o bien próximos a las zonas petrolíferas o bien al mercado de China.

Es obligado citar el esmero e interés mostrado por la empresa Dow y especialmente por los investigadores de la misma. Tanto Jesús Nieto como Felip Vidiella han

seguido con interés y entusiasmo los numerosos encuentros científicos que se han desarrollado a lo largo de esta colaboración, aportando datos y sugerencias muy relevantes a la hora de obtener conclusiones del trabajo.

Todo ello sin olvidar la colaboración de muchos compañeros del nuevo grupo Biophym que ayudaron con sus conocimientos y apoyo constante a superar los inevitables escollos que toda investigación comporta.

La realización de esta tesis proporciona una prueba más del fruto de la colaboración entre una empresa innovadora y un grupo académico y alimenta la confianza de nuestro grupo de investigación en la importancia de buscar un referente tecnológico a las investigaciones.

JMS



Tabla de Contenidos

Tabla de Contenidos

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tablas	xxv
Índice de Ecuaciones.....	xxvii
Resumen.....	xxxi
I. Introducción	1
I.1. Poliolefinas: Tipos, Características y Propiedades	2
I.1.1. Polietileno.....	3
I.2. Mezclas de Poliolefinas: Estado del Arte	8
I.3. Proceso de Extrusión-Soplado en Poliolefinas	13
II. Materiales y Metodología.....	19
II.1. Materiales.....	20
II.2. Técnicas Experimentales	25
II.2.1. Técnicas de Caracterización Estructural en el Estado Sólido	25
II.2.1.a. Calorimetría Diferencial de Barrido	25
II.2.1.b. Medidas Dinamo-Mecánicas: Módulo de Flexión	28
II.2.1.c. Microdureza	31
II.2.1.d. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXS)	32
II.2.2. Técnicas de Caracterización en el Fundido	34
II.2.2.a. Reología en Régimen Lineal	34
II.2.2.b. Reología en Régimen no Lineal: Medidas Elongacionales	40

III. Microestructura y Propiedades del Estado Sólido en las mezclas LLDPE/LDPE	47
III.1. Propiedades Térmicas	50
III.1.1. Propiedades Térmicas de los Polímeros Puros	50
III.1.2. Propiedades Térmicas de las Mezclas LLDPE/LDPE	58
III.1.3. Modelos Morfológicos de Mezcla	64
III.2. Microestructura y Propiedades en el Estado Sólido	69
III.2.1. Propiedades Mecánicas en Régimen Lineal	70
III.2.1.a. Propiedades Mecánicas en Volumen: Módulo Elástico	70
III.2.1.b. Propiedades Mecánicas Superficiales: Microdureza	73
III.2.2. Orientación, Propiedades Ópticas, Resistencia al Rasgado y al Impacto .	78
III.2.2.a. Orientación en las Mezclas	78
III.2.2.b. Resistencia al Impacto y al Rasgado	84
III.2.2.c. Propiedades Ópticas	88
IV. Estudio del Estado Fundido: Polímeros Puros	93
IV.1. Principio de Superposición Tiempo Temperatura	93
IV.2. Análisis de la Respuesta Viscoelástica	97
IV.2.1. Viscosidad	98
IV.2.2. Módulos Dinámicos	110
IV.2.2.a. Relación entre la arquitectura molecular y las características reológicas: E_R y diagrama de Van Gorp-Palmen	115
IV.2.3. Aplicación de Modelos Topológicos a la Respuesta Viscoelástica Lineal: LLDPE1, LLDPE3 y LDPE5	121

V. Estudio del Estado Fundido: Mezclas de LLDPE/LDPE	131
V.1. Principio de Superposición Tiempo-Temperatura.....	132
V.2. Análisis de la Respuesta Viscoelástica	136
V.2.1. Aplicación de Modelos Moleculares e Hidrodinámicos: Mezclas Miscibles y Mezclas Inmiscibles	136
V.2.2. Identificación de la Interfase.....	150
V.2.2.a. Espectros de Relajación de las Mezclas LLDPE / LDPE.....	150
V.2.2.b. Modelo de Palierne Extendido	163
V.2.3. Modificación de la Interfase	169
V.2.3.a. Efecto del Proceso de Mezcla.....	169
V.2.3.b. Copolímeros de Etileno como Fase Dispersa	172
V.3. Relación entre las Propiedades Ópticas y la Orientación de las Películas con el Estado Fundido	174
VI. Fenómenos Inducidos por el Flujo	183
VI.1. Comportamiento en Elongación. Experimentos de Hilado.....	184
VI.1.1. Estudio elongacional de la matriz de las muestras (LLDPE3)	185
VI.1.1.a. Efecto de la velocidad de extrusión	185
VI.1.1.b. Efecto de la temperatura.....	186
VI.1.1.c. Efecto de la geometría del capilar.....	189
VI.1.2. Estudio Elongacional de los Polímeros Puros	191
VI.1.3. Estudio Elongacional de las Mezclas	194
VI.2. Efecto de la historia mecánica en la morfología de mezcla	197
VI.3. Cristalización Inducida por el Flujo (CIF).....	203
VI.3.1. Experimentos de CIF mediante Reología.....	205

VII. Conclusiones.....	221
VIII. Bibliografía	229
Apéndice I: Revisión Bibliográfica sobre Mezclas LLDPE/LDPE	A-I

Índice de Figuras

Figura I.1. Estructura química del polietileno obtenido en un proceso de polimerización a partir del etileno.....	3
Figura I.2. Diferencias topológicas entre polímeros lineales y ramificados	5
Figura I.3. Aparición de los distintos tipos de poliolefinas por orden cronológico	6
Figura I.4. Figura esquemática que representa el proceso de extrusión-soplado.	15
Figura II.1. Esquemas de un Calorímetro Diferencial de Barrido. Derecha: Sistema de medida por compensación de energías. Izquierda: Sistema de medida por flujo de calor.	25
Figura II.2. Diagrama de DSC en el que se representan las transiciones térmicas en un polímero semicristalino.....	27
Figura II.3. a) Esquema de la geometría de extensión utilizada en el analizador dinámico-mecánico para realizar las medidas de flexión. b) Ampliación del dispositivo donde se coloca la muestra.....	30
Figura II.4. Esquema de las direcciones en las que se midió el módulo elástico en las películas.....	30
Figura II.5. a) Representación esquemática del ensayo de microdureza Vickers; b) representación de la huella residual que se deja en un ensayo Vickers y el espesor que debe de tener la muestra, d indica la diagonal de la huella.	32
Figura II.6. Foto del reómetro de torsión Bohlin CVO y un esquema de la geometría de platos paralelos	35
Figura II.7. Esquema onda respuesta-onda aplicada.....	36
Figura II.8. Barrido de deformación en una de las muestras estudiadas, LDPE1 a 130 °C y una frecuencia de 1 Hz. Los símbolos representan algunas de las magnitudes viscoelásticas: δ (■); $ G^* $ (●) y $ \eta^* $. Se puede apreciar como se produce una variación en las propiedades viscoelásticas al aumentar la deformación. En este caso concreto y a esta temperatura, la muestra permite alcanzar deformaciones por encima del del 20 %.....	40

Figura II.9. a) Fotografía del reómetro de extrusión capilar CEAST Rheoscope 1000; b) Sección de un sistema de extrusión capilar, con simetría cilíndrica: (a) pistón, (b) tobera y (c) capilar.....	41
Figura II.10. Esquema del sistema de hilado.	42
Figura III.1. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes a los polímeros LLDPE puros: LLDPE1, línea gris; LLDPE3, línea negra. La línea discontinua es un polímero homogéneo de igual densidad. ^{98,101} Las curvas están registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.....	51
Figura III.2. Representación de un termograma típico para un material LLDPE obtenido por catálisis Ziegler-Natta y su asignación de los distintos picos en función de la estructura molecular de las especies involucradas y la morfología de los cristales de los que forman parte las mismas.	52
Figura III.3. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes al LLDPE1 a diferentes velocidades de calentamiento: a 10 °C/min (línea negra); 20 °C/min (línea discontinua); 40 °C/min (línea gris).....	54
Figura III.4. Perfiles de CRYSTAF correspondientes a los polímeros LLDPE puros: LLDPE1, línea gris; LLDPE3, línea negra.	55
Figura III.5. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes a los polímeros LDPE puros: LDPE de autoclave (LDPE1 a LDPE4), líneas negras; LDPE tubular (LDPE5), línea gris. Las curvas están registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.....	57
Figura III.6. Termogramas de calentamiento para la mezclas LLDPE1/LDPE al 15% (velocidad de calentamiento de 10 °C/min); b) Termogramas de calentamiento para la mezclas LLDPE3/LDPE al 15% (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). Mezclas de las distintas matrices (LLDPE1 y LLDPE3) con los polímeros LDPE1 a LDPE5 de arriba abajo en ambas figuras.	59
Figura III.7. Ampliación de los termogramas de calentamiento para las mezclas de la Figura III.6 (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). a) mezclas LLDPE1/LDPE al 15%; b) mezclas LLDPE3/LDPE al 15%.....	61
Figura III.8. Termogramas de calentamiento de la segunda fusión para la mezclas LLDPE/LDPE1 al 15% y los polímeros puros implicados (velocidad de calentamiento	

de 10 °C/min). a) LLDPE1/LDPE1. b) LLDPE3/LDPE1. La línea continua representa a la mezcla al 15%, la línea discontinua al LDPE1 y la línea punteada a la matriz correspondiente en cada caso.64

Figura III.9. Termogramas de calentamiento de la segunda fusión para algunas de las mezclas LLDPE/LDPE al 15%. La línea continua representa la endoterma experimental, la línea discontinua la endoterma predicha según el modelo de aditividad, la línea gris es la diferencia entre la endoterma del modelo y la endoterma experimental y las líneas verticales indican la temperatura de fusión de los componentes puros. a) LLDPE1/LDPE1; b) LLDPE1/LDPE5; c) LLDPE3/LDPE1; d) LLDPE3/LDPE5.65

Figura III.10. Curvas que representan la diferencia que existe entre la endoterma del modelo aditivo y la endoterma experimental para todas las mezclas LLDPE/LDPE al 15%. a) mezclas de LLDPE1/LDPE; b) mezclas de LLDPE3/LDPE.66

Figura III.11. Representación esquemática de un proceso de nucleación para mezclas inmiscibles.67

Figura III.12. Representación de un sistema inmiscible que tiene cierto grado de interacción.....68

Figura III.13. Representación de los índices de anisotropía para los LLDPE y las mezclas LLDPE/LDPE al 15%.....72

Figura III.14. Valores de microdureza en función de la cristalinidad (obtenida por DSC). Los símbolos que aparecen en la gráfica se corresponden con: (+) copolímeros modelo de etileno/1-hexeno; (□) los LLDPE que componen las matrices de las mezclas (LLDPE1, LLDPE3); (O) mezclas LLDPE/LDPE al 15%. La línea representa la tendencia general.....74

Figura III.15. Valores de microdureza en función del porcentaje de LDPE de la mezcla. En ambos casos las mezclas con LDPE1 están representadas por los cuadrados y las mezclas con LDPE5 por los círculos. Las medidas realizadas en películas obtenidas por el proceso de soplado son los símbolos cerrados y las obtenidas sobre placas gruesas no orientadas son los símbolos huecos. a) mezclas con matriz LLDPE1; b) mezclas con matriz LLDPE3.75

Figura III.16. Valores de microdureza para los LLDPE según el procesado del material. P. O.: película orientada (50 μm) obtenida por el proceso de extrusión-soplado; C. P.: material calentado a partir de la película orientada y enfriado rápidamente; P.N.O.: película fina no orientada (80 μm); P. G.: placa gruesa no orientada.....	76
Figura III.17. Obtención del valor de microdureza a partir de la diagonal de la huella que deja el indentador en el material (d) y el peso aplicado (P), para la película orientada y la placa gruesa del material LLDPE3.	76
Figura III.18. Termogramas de calentamiento para la primera fusión (línea negra) y para la segunda fusión (línea gris) para la mezclas LLDPE/LDPE1 al 15%, a partir de las películas obtenidas por soplado. En ambos casos velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. a) LLDPE1/LDPE1. b) LLDPE3/LDPE1.....	77
Figura III.19. Esquema de las tres direcciones medidas por rayos X a ángulo alto (WAXS).	79
Figura III.20. Patrones de difracción y perfiles de intensidad, I (ϕ), frente al ángulo azimutal, ϕ , para la reflexión (110), en la dirección normal. a) LLDPE1/LDPE1 (Δ); b) LLDPE3/LDPE1 (\blacksquare).	80
Figura III.21. Perfiles de intensidad, I (ϕ), frente al ángulo azimutal, ϕ , para todas las mezclas y direcciones estudiadas. LLDPE1/LDPE1 (Δ); LLDPE1/LDPE5 (\circ), LLDPE3/LDPE1 (\blacksquare) y LLDPE3/LDPE5 (\ast).	81
Figura III.22. Parámetro de orientación para todas las mezclas estudiadas en las tres direcciones. M1 es LLDPE1/LDPE1; M2 es LLDPE1/LDPE5; M3 es LLDPE3/LDPE1; M4 es LLDPE3/LDPE5.	82
Figura III.23. Función de orientación de Herman para todas las mezclas estudiadas en las tres direcciones. M1 es LLDPE1/LDPE1; M2 es LLDPE1/LDPE5; M3 es LLDPE3/LDPE1; M4 es LLDPE3/LDPE5.	83
Figura III.24. Resistencia al impacto por dardo para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 (barras negras) y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20% (barras grises). Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.....	85
Figura III.25. Resistencia al rasgado mediante el test de Elmendorf para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20%. Las barras negras indican la resistencia al rasgado medida en la dirección transversal (TD) y las	

barras grises en la dirección de máquina (MD). El número que aparece encima de las barras indica el cociente entre el valor en la dirección de máquina y la dirección transversal. Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.86

Figura III.26. Representación esquemática de la dirección de rasgado preferente en polietilenos lineales (HDPE y LLDPE) propuesta por Lee y col.¹⁵⁰ Los trazos continuos representan la fracción cristalina, mientras que la fracción amorfa capaz de enlazarse entre lamelas esta representada en negrita para que se diferencie mejor.....87

Figura III.27. Propiedades ópticas para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 (barras negras) y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20% (barras grises). a) Turbidez; b) Brillo. Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.....89

Figura IV.1. Representación para el LLDPE1, del ángulo de desfase frente a la frecuencia angular a diferentes temperaturas. Obtención del factor de desplazamiento horizontal (a_T).....94

Figura IV.2. Superposición para el material LLDPE1 a la $T_R = 190$ °C. a) Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación; los símbolos huecos representan el módulo elástico (G') y los rellenos el módulo viscoso (G''). b). Representación de la viscosidad dinámica (η') (símbolos rellenos) y la componente fuera de fase de la viscosidad compleja (η'') (símbolos huecos) frente a la frecuencia de oscilación. Los diferentes símbolos, en ambas figuras, se corresponden con las diferentes temperaturas: (\square) 130 °C, (\circ) 145 °C, (\triangle) 160°C, (∇) 175 °C y (\diamond) 190°C.....98

Figura IV.3. Representación esquemática del ajuste de Cole-Cole. En la gráfica se muestran los parámetros que se obtienen a partir de esta representación. El punto (a, b) es el centro del arco circular.100

Figura IV.4. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190$ °C. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo de Cross.101

Figura IV.5. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190$ °C. Efecto de la distinta arquitectura molecular en los LDPE debida a los distintos procesos de síntesis; LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (\triangle); LDPE5 (IF= 0.8, tubular) (\blacktriangle). Las líneas continuas representan el ajuste de Cross.....104

- Figura IV.6.** Curvas de viscosidad compleja a la $T_R=190\text{ }^\circ\text{C}$. Efecto de la arquitectura molecular debido al peso molecular. Representación de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para una serie de materiales Ziegler-Natta: LLDPE3 (○); HDPE2 (△); HDPE1 (▽). 105
- Figura IV.7.** Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. Efecto de la arquitectura molecular debido a la diferente estructura química, (comonómero propileno). Representación de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación: LLDPE1 (□); CoPP1 (◇); PP (+). 106
- Figura IV.8.** Efecto de la heterogeneidad molecular de los LLDPE a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. a) Viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación. b) Viscosidad dinámica frente a la frecuencia de oscilación. Los símbolos en ambas figuras representan: LLDPE1 (■); LLDPE2 (○); LLDPE3 (△); LLDPE4 (▽). 107
- Figura IV.9.** Efecto de la heterogeneidad molecular de los LLDPE a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. a) Componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación: LLDPE1 (■); LLDPE2 (○); LLDPE3 (△); LLDPE4 (▽). Las líneas representan el ajuste obtenido como suma de gaussianas. b) Ajuste a partir de suma de gaussianas para la viscosidad fuera de fase de la viscosidad compleja. La línea gris representa la contribución del LLDPE1. Las líneas negras representan la contribución adicional necesaria para explicar la respuesta experimental: línea continua LLDPE2; línea discontinua LLDPE3; línea punteada LLDPE4. 108
- Figura IV.10.** Representación del tiempo de relajación, τ_0 , frente a la viscosidad Newtoniana, η_0 , a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. Los símbolos se corresponden con los distintos grupos de polímeros de estudio: LLDPE (□); LDPE (●) (TUB = tubular y AC = autoclave); HDPE (○); CoPP (△); La línea continua representa el resultado de PE (lineales) obtenidos mediante síntesis de centro activo único.¹⁶¹ 109
- Figura IV.11.** Efecto de la arquitectura molecular debida a los distintos procesos de síntesis, a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación (símbolos huecos G' y símbolos cerrados G''). a) LLDPE1, metalloceno (□); LLDPE3 (○), Ziegler-Natta. b) LLDPE1, metalloceno (□); LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (△). 111

Figura IV.12. Efecto de la arquitectura molecular en los LDPE debida a los distintos procesos de síntesis, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación. LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (Δ); LDPE5 (IF= 0.8, tubular) (\blacktriangle).....	112
Figura IV.13. Efecto de la arquitectura molecular debido al peso molecular.(IF), a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación para una serie de materiales Ziegler-Natta; LLDPE3 (\circ); HDPE2 (Δ); HDPE1 (∇).	113
Figura IV.14. Efecto de la arquitectura molecular debido a la diferente estructura química, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación; Los símbolos huecos representan al LLDPE1, $G'(\square)$ y $G''(\circ)$; símbolos cerrados representan al CoPP1, $G'(\blacksquare)$ y $G''(\bullet)$; las líneas representan al PP, línea continua componente G' y la discontinua la G'').....	114
Figura IV.15. Efecto de la arquitectura molecular debido a la LCB. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. La línea continua representa al LLDPE1 (sin LCB); los símbolos representan a LDPE de autoclave con distinto IF: LDPE1 (\square); LDPE 3 (∇); LDPE 4 ($*$).	115
Figura IV.16. Definición de E_R . Módulo elástico, G' , frente al modulo viscoso, G'' ; para algunos de los materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. (\square) LLDPE1; (\circ) LLDPE3 y (\blacksquare) LDPE1. La línea punteada indica el valor de G'' al que se calcula en índice elástico E_R	117
Figura IV.17. Índice de elasticidad, E_R , frente al tiempo de relajación reducido para todos los materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos se corresponden con los distintos grupos de estudio: LLDPE (\square); LDPE (\bullet); HDPE (\circ); CoPP (Δ).	118
Figura IV.18. Representación de Van Gorp-Palmen para varios de los materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$: (+) LLDPE1; (\circ) LLDPE3; (∇) LLDPE4; ($*$) HDPE1; (\blacksquare) LDPE1. La línea continua de la figura representa el comportamiento de modelos moleculares lineales de índice de polidispersidad 2. ¹⁸⁹	120
Figura IV.19. Aplicación del modelo molecular a la respuesta viscoelástica de algunos de los LLDPE estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos representan la respuesta experimental y la línea continua la respuesta teórica. a) LLDPE1; b) LLDPE3.	124

Figura IV.20. Aplicación de modelos moleculares a la respuesta viscoelástica para el LDPE5 a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos representan la respuesta experimental y las líneas la respuesta teórica. La línea discontinua representa el modelo de doble reptación, mientras que la línea continua el modelo BOB..... 126

Figura IV.21. Representación de Van Gorp-Palmen para los tres materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos corresponden a los datos experimentales: (+) LLDPE1; (O) LLDPE3; (▲) LDPE5. Las líneas representan el comportamiento predicho por los modelos: doble reptación en los LLDPE y el modelo BOB para el LDPE5..... 127

Figura V.1. Representación de los módulos dinámicos, G' (símbolos huecos) y G'' (símbolos rellenos), frente a la frecuencia de oscilación para las mezclas LLDPE/LDPE5 a dos composiciones diferentes, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) LLDPE1/LDPE5 a 95/5; b) LLDPE1/LDPE5 a 85/15; c) LLDPE3/LDPE5 a 95/5; d) LLDPE3/LDPE5 a 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas: (□) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, (O) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (Δ) $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 134

Figura V.2. Representación de Cole-Cole para las mezclas LLDPE/LDPE5 a dos composiciones diferentes, composición 95/5 (símbolos rellenos) y composición 85/15 (símbolos huecos) a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) mezcla LLDPE1/LDPE5; b) mezcla LLDPE3/LDPE5. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas: (□) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, (O) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (Δ) $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 135

Figura V.3. Aplicación del modelo de doble reptación para la mezcla LLDPE3/HDPE2 al 15%, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) representación de los módulos dinámicos, G' (□) y G'' (O) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , frente a la frecuencia de oscilación. Las líneas continuas presentes en las dos figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). 138

Figura V.4. Mezcla LLDPE1/LDPE5 a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , frente a la frecuencia de oscilación para las dos composiciones estudiadas, 95/5 (símbolos huecos) y 85/15 (símbolos rellenos). Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (□) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, (O) 160

°C y (Δ) 190°C. Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). 140

Figura V.5. Mezcla LLDPE3/LDPE5 a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , frente a la frecuencia de oscilación para las dos composiciones estudiadas, 95/5 (símbolos huecos) y 85/15 (símbolos rellenos). Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (\square) 130 °C, (\circ) 160 °C y (Δ) 190°C. Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). 141

Figura V.6. Representación esquemática de la deformación que sufre una gota inmersa en una matriz bajo la acción de un flujo de cizalla. 142

Figura V.7. Mezcla LLDPE3/PP al 15%, a la $T_R = 190$ °C. a) representación de los módulos dinámicos, G' (\square) y G'' (\circ) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación. 144

Figura V.8. Mezcla LLDPE1/LDPE5, a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación, los símbolos huecos se corresponden con la composición 95/5 y los símbolos rellenos con la composición 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (\square) 130 °C, (\circ) 160 °C y (Δ) 190°C. Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4\times 10^3$ N/m². 145

Figura V.9. Mezcla LLDPE3/LDPE5, a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación, los símbolos huecos se corresponden con la composición 95/5 y los símbolos rellenos con la composición 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes

temperaturas (\square) 130 °C, (\circ) 160 °C y (\triangle) 190°C. Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4\times10^3$ N/m². 146

Figura V.10. Aplicación del modelo de Palierne a la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación, para la muestra LLDPE3/LDPE5 (85/15) a la $T_R = 190$ °C. Las diferentes líneas representan el resultado obtenido de aplicar el modelo de Palierne para distintos valores del parámetro α/R : línea continua $\alpha/R=4\times10^3$ N/m², línea discontinua $\alpha/R=0.8\times10^3$ N/m² y la línea punteada $\alpha/R=0.4\times10^3$ N/m². 148

Figura V.11. Representación esquemática de los resultados experimentales del grupo del Prof. Friedrich.²⁰⁹ Los símbolos representan el espectro calculado para una mezcla inmiscible de PS (monodisperso) / PMMA (92.5/7.5% en peso) y la línea el espectro obtenido cuando se añade un 1% de compatibilizante. 150

Figura V.12. Espectros de relajación para las mezclas LLDPE/LDPE5 al 15% (\blacksquare) a $T_R = 190$ °C. a) la matriz es LLDPE1, la línea continua representa la aplicación del modelo de Palierne con $\alpha/R = 4.0\times10^3$ N/m² y las líneas discontinuas representan la relajación principal de la mezcla (M) y la relajación de forma de la fase dispersa (α). La línea punteada vertical indica el valor del tiempo de relajación del LDPE5. b) la matriz es LLDPE3, las líneas representan lo mismo que en la figura a y también hay dos líneas adicionales. Otra línea discontinua que indica el mecanismo asociado a la presencia de una interfase gruesa (β) y una línea gruesa continua que representa la suma de las tres contribuciones que aparecen en el espectro..... 152

Figura V.13. Representación esquemática de la interfase formada en las mezclas de LLDPE3/LDPE..... 154

Figura V.14. Mezcla LLDPE2/LDPE5 (85/15), a la $T_R = 190$ °C. a) representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para LLDPE2/LDPE5 (\blacksquare) y el LLDPE2 (\square). Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo

de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4\times 10^3 \text{ N/m}^2$ 155

Figura V.15. Mezcla LLDPE4/LDPE5 (80/20), a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. a) representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para LLDPE4/LDPE5 (■) y el LLDPE4 (□). Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas discontinuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4\times 10^3 \text{ N/m}^2$ 156

Figura V.16. Espectros de relajación para las mezclas LLDPE/LDPE al 15% a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. a) espectro de relajación del LLDPE1 (+) y sus mezclas con LDPE: (□) LDPE1; (O) LDPE2; (▽) LDPE4 y (◆) LDPE5. b) espectro de relajación del LLDPE3 (+) y sus mezclas con LDPE (los símbolos son los mismos que en la figura a)..... 157

Figura V.17. Espectros de relajación para la mezclas: a) LLDPE3/LDPE1; b) LLDPE3/LDPE2; c) LLDPE3/LDPE4; d) LLDPE3/LDPE5, al 15% a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. Los símbolos corresponden al espectro experimental de la mezcla; (+) es el espectro de relajación del LLDPE3; la línea gruesa es la suma de las tres contribuciones mientras que las líneas discontinuas representan cada una de las contribuciones que se han aislado en la mezcla (M, α y β). 158

Figura V.18. Contribución interfacial, β , para las mezclas con matriz LLDPE3 al 15% y a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. Los símbolos representan las distintas mezclas, en función del tipo de fase dispersa: (□) LDPE1; (O) LDPE2; (▽) LDPE4 y (◆) LDPE5. 160

Figura V.19. Variación de parámetros característicos de la interfase, en las mezclas LLDPE3/LDPE a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. a) Tiempos de relajación del sistema, τ_α (□) y τ_β (○), en función del índice de fluidez de la fase dispersa. b) La fortaleza de la interfase H_β (△) en función del cociente entre el tiempo de relajación y la viscosidad newtoniana de la fase dispersa, τ_0/η_0 . Los símbolos huecos se corresponden con las mezclas formadas por los LDPE de autoclave, mientras que los símbolos rellenos se refieren a la mezcla LLDPE3/LDPE5..... 161

Figura V.20. a) Representación de τ_β , obtenido experimentalmente en función de una serie de parámetros presentes en la ecuación obtenida por Friedrich y col.²⁰⁵ (Ec. V.8)

a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Representación de las características moleculares de la interfase ($M_i/\phi_i\rho_i$) en función de la viscosidad de la fase dispersa (η_0)..... 162

Figura V.21. Aplicación del modelo de Palierne extendido considera el término de la respuesta viscoelástica de la interfase, para diferentes valores de α/R y β''/R a G' (\square) y η'' (\triangle) para las mezclas LLDPE3/LDPE al 15% y a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) LLDPE3/LDPE1; b) LLDPE3/LDPE2; c) LLDPE3/LDPE3; c) LLDPE3/LDPE4. Las líneas continuas representan el modelo aplicado mientras que las líneas discontinuas (LLDPE) y punteadas (LDPE) son el resultado del módulo elástico de los polímeros puros. 165

Figura V.22. Tiempos de relajación τ_α (cuadrados) y τ_β (círculos), obtenidos experimentalmente a partir de los espectros de las muestras, comparados con los tiempos de relajación obtenidos a partir del modelo de Palierne extendido (líneas), frente a la viscosidad Newtoniana de la fase dispersa para todas las muestras LLDPE3/LDPE, a $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos rellenos corresponden a las mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos a la mezcla con LDPE5. Las líneas gruesas representan los valores teóricos obtenidos a partir de las **Ec. V.14** y **Ec. V.15**. 167

Figura V.23. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, para mezclas LLDPE/LDPE5 (80/20) sometidas a distintas condiciones de mezclado. a) LLDPE1/LDPE5 (mezcla difícil); b) LLDPE3/LDPE5 (mezcla difícil), los símbolos grises rellenos representan la respuesta de LLDPE3/LDPE5 en condiciones de mezcla fácil durante 5 minutos; c) LLDPE3/LDPE5 (mezcla fácil). Los distintos símbolos se corresponden con tiempo de mezclado: 5 minutos (\square); 10 minutos (\diamond); 20 minutos (\circ); 40 minutos (\triangle). Las líneas gruesas representan el modelo de Palierne: LLDPE1/LDPE5, $\alpha/R=4000\text{ N/m}^2$; LLDPE3/LDPE5, $\alpha/R = 3500\text{ N/m}^2$ y $\beta/R = 600\text{ N/m}^2$ 171

Figura V.24. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, para la mezcla LLDPE3/PP al 15%. La línea punteada representa el modelo de doble reptación y la línea continua el modelo de Palierne ($\alpha/R = 1000\text{ N/m}^2$). 172

Figura V.25. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, para las mezclas LLDPE3/CoEP

al 15%. La línea punteada representa el modelo de doble reptación y la línea continua el modelo de Palierne ($\alpha/R = 2500 \text{ N/m}^2$). a) mezcla LLDPE3/CoEP1; b) mezcla LLDPE3/CoEP2. 173

Figura V.26. Tiempos de relación característicos para las mezclas LLDPE3/CoEP al 15%, τ_α (Δ) y τ_β (\blacktriangle); y para las mezclas LLDPE3/LDPE al 15%, τ_α (cuadrados) y τ_β (círculos); obtenidos experimentalmente a partir de los espectros de relajación, frente a la viscosidad Newtoniana de la fase dispersa, a $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de las mezclas LLDPE3/LDPE los símbolos rellenos corresponden a las mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos a la mezcla con LDPE5. Las líneas gruesas representan los valores teóricos para LLDPE3/LDPE, obtenidos a partir de las Ec. V.14 y Ec. V.15. 174

Figura V.27. Parámetro de orientación para tres de las mezclas estudiadas en las tres direcciones. En la parte inferior están reflejados los tiempos de relajación máximos del sistema, a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$: τ_α para la mezcla sin interfase, LLDPE1/LDPE1, y τ_β para LLDPE3/LDPE1 y LLDPE3/LDPE5. 175

Figura V.28. Función de orientación de Herman para tres de las mezclas estudiadas en las tres direcciones. En la parte inferior están reflejados los tiempos de relajación máximos del sistema, a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$: τ_α para la mezcla sin interfase, LLDPE1/LDPE1, y τ_β para LLDPE3/LDPE1 y LLDPE3/LDPE5. 176

Figura V.29. Efecto de la elasticidad en el fundido sobre las propiedades ópticas. Representación de la turbidez frente a la deformación recuperable. Los símbolos rellenos se corresponden con los LLDPE puros (\blacksquare) LLDPE1 y (\blacktriangle) LLDPE3) y los símbolos huecos con sus mezclas con LDPE5 al 20%. La línea gruesa representa los resultados bibliográficos de Sukhadia y col.⁶⁹ 178

Figura V.30. Diagrama que refleja las propiedades ópticas de manera cualitativa de todas las mezclas LLDPE/LDPE estudiadas y el valor de la elasticidad del sistema a la $T_R = 190 \text{ }^\circ\text{C}$, en función de la deformación recuperable. 180

Figura VI.1. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 a diferentes velocidades de extrusión, v_i . El resto de variables permanecen constantes: $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$; $L/D = 20$ y $H = 200 \text{ mm}$. a) Fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 186

Figura VI.2. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 a diferentes temperaturas, T. El resto de variables permanecen constantes: $v_0 = 2$ mm/min; $L/D = 20$ y $H = 200$ mm. a) Fuerza elongacional, F, frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 187

Figura VI.3. Superposición para el LLDPE3 de las curvas experimentales a diferentes temperaturas, de esfuerzo elongacional frente a la velocidad elongacional, a la $T_R = 160$ °C ($v_0 = 2$ mm/min; $L/D = 20$; $H = 200$ mm). 188

Figura VI.4. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 con capilares de diferente geometría a la $T=160$ °C. Los símbolos abiertos tienen de diámetro (D) 1 mm y diferentes longitudes de capilar (L); (\square) $L = 10$ mm; (\circ) $L = 20$ mm; ($*$) $L = 40$ mm. El símbolo cerrado se corresponde con un capilar de $D=2.095$ mm y $L=8$ mm. El resto de variables permanecen constantes: $v_0 = 2$ mm/min; $L/D = 20$ y $H = 200$ mm. a) Fuerza elongacional, F, frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 189

Figura VI.5. Curvas experimentales de hilado donde se representa la fuerza elongacional, F, frente a la relación de estirado, v_i/v_0 para una serie de materiales a la $T = 160$ °C. LLDPE1 ($*$); LLDPE3 (—); LDPE 5 (tubular) (\blacksquare); LDPE de autoclave con distintos IF: IF=0.5 (\square); IF =0.9 (\circ); IF =1.6 (\triangle); IF =2.3 (∇). 192

Figura VI.6. Curvas experimentales de hilado donde se representa la fuerza elongacional, F, frente a la relación de estirado, v_i/v_0 para las mezclas LLDPE/LDPE al 15%, a la $T = 160$ °C. a) mezclas con matriz LLDPE1; b) mezclas con matriz LLDPE3. Los símbolos indican el tipo de fase dispersa que forma la mezcla: los símbolos huecos representan LDPE de autoclave con distintos IF: IF=0.5 (\square); IF =0.9 (\circ); IF =1.6 (\triangle); IF =2.3 (∇); y el símbolo relleno es el LDPE tubular, LDPE 5 (\blacklozenge). 194

Figura VI.7. Representación, para todas las mezclas LLDPE/LDPE, del cociente K (a la $T = 160$ °C) frente al valor del índice de fluidez del LDPE presente en la mezcla. Los cuadrados simbolizan las mezclas con matriz LLDPE1 y los círculos a las mezclas con matriz LLDPE3. Los símbolos rellenos son mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos son las mezclas con el LDPE5 (tubular). Las líneas rectas expresan la tendencia que siguen las muestras. 196

Figura VI.8. Esquemas que representan el distinto comportamiento que presentan dos mezclas ante una deformación. a) mezcla con una interfase abrupta en la que se favorece la coalescencia/ ruptura de gota; b) mezcla con una interfase ancha en la que se suprime la coalescencia/ ruptura de gota.	198
Figura VI.9. Descripción del protocolo experimental aplicado. Antes de realizar un barrido de tiempo a una frecuencia fija, se aplica una historia mecánica que consiste en una deformación con una velocidad de cizalla constante durante un tiempo dado.	199
Figura VI.10. Barrido de tiempo para la mezcla LLDPE1/ /LDPE5 al 15% en el estado fundido a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\omega = 1\text{ Hz}$ después de aplicar una determinada historia mecánica durante un tiempo de 60 s.....	200
Figura VI.11. Barrido de tiempo para la mezcla LLDPE1/ /LDPE5 al 15% en el estado fundido a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\omega = 1\text{ Hz}$, después de aplicar una determinada historia mecánica.....	200
Figura VI.12. Módulo elástico, G' , frente al parámetro α/R para la muestra LLDPE1/LDPE5 a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos huecos representan los datos obtenidos al aplicar el Modelo de Palierne, mientras que los símbolos rellenos son los datos experimentales obtenidos al aplicar una deformación mecánica a la muestra.	202
Figura VI.13. Representación esquemática de la deformación que sufre un polímero bajo la acción de un flujo de torsión. Las líneas de la figura de la izquierda indican las dos componentes (rotación+extensión) en las que se puede descomponer el flujo de torsión.	203
Figura VI.14. Esquema de la microestructura de shish-kebab que se desarrolla bajo la acción de un flujo.	204
Figura VI.15. Descripción del protocolo experimental aplicado en los experimentos de CIF.	206
Figura VI.16. Ensayo para el polímero LLDPE3 en el reómetro capilar a $T = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$; donde se aprecia la evolución en el tiempo, de la presión ejercida por el pistón a una velocidad de deformación aparente de 1.3 s^{-1} (a) y 200 s^{-1} (b).	208

Figura VI.17. Experimentos de CIF para el LLDPE3 en el reómetro capilar a $v_0 = 2.6 \text{ s}^{-1}$ y a diferentes temperaturas: (■) 115 °C; (●) 117 °C; (▲) 119 °C.	209
Figura VI.18. Experimentos de CIF para el LLDPE3 en el reómetro capilar a la $T_c = 119 \text{ °C}$ y a diferentes velocidades de extrusión desde 1.3 s^{-1} hasta 210 s^{-1} : (□) 1.3 s^{-1} ; (○) 2.6 s^{-1} ; (△) 3.9 s^{-1} ; (▽) 7.8 s^{-1} ; (◇) 13.1 s^{-1} ; (■) 26.2 s^{-1} ; (●) 52.3 s^{-1} ; (▲) 78.5 s^{-1} ; (▼) 131 s^{-1} ; (◆) 157 s^{-1} ; (⊠) 183 s^{-1} ; (✱) 210 s^{-1}	209
Figura VI.19. Esquema propuesto para Ogino y col. ²⁸⁹ para explicar el proceso de cristalización inducido por flujo (CIF).	211
Figura VI.20. Representación esquemática de un experimento de CIF y como afectan dos parámetros experimentales como son el ΔT y el M_e dentro del régimen II.	214
Figura VI.21. Representación esquemática de los tres regímenes de flujo y el tipo de morfología que se desarrolla (ver texto para la explicación).	215
Figura VI.22. Tiempo al que comienza el proceso de cristalización frente a la velocidad de deformación para el LLDPE3 a la $T_c = 119 \text{ °C}$. Los símbolos rellenos se han obtenido en el reómetro capilar y los símbolos huecos en el reómetro de torsión....	216
Figura VI.23. Datos experimentales de CIF para el LLDPE3 (■) a $T_c = 119 \text{ °C}$ y un polietileno lineal del tipo Ziegler Natta con $M_w = 189 \text{ Kg/mol}$ encontrado en la bibliografía ²⁹³ (símbolos huecos) a diferentes temperaturas de cristalización: (□) $T_c = 125\text{°C}$; (○) $T_c = 126\text{°C}$; (△) $T_c = 129\text{°C}$	217
Figura VI.24. Tiempo al que comienza el proceso de cristalización frente a la velocidad de deformación a la $T_c = 119 \text{ °C}$. LLDPE3 (■, □); LLDPE1/LDPE5 al 15% (▲); LLDPE3/LDPE5 al 15% (●). Los símbolos rellenos se han obtenido en el reómetro capilar y los símbolos huecos en el reómetro de torsión.	218

Índice de Tablas

Tabla II.1. Propiedades físicas de los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE).....	21
Tabla II.2. Propiedades físicas de los polietilenos de baja densidad (LDPE)	22
Tabla II.3. Propiedades físicas de los polietilenos de alta densidad (HDPE).....	23
Tabla II.4. Propiedades físicas de los polipropilenos (PP) y copolímeros etileno-propileno (CoEP).....	23
Tabla II.5. Condiciones de mezclado para las mezclas LLDPE/LDPE5 al 20%.....	24
Tabla III.1. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y cristalización mediante calorimetría diferencial de barrido para los polímeros puros a partir de granza.	58
Tabla III.2. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y relación de picos mediante calorimetría diferencial de barrido para las mezclas LLDPE1/LDPE (85/15), obtenidas a partir de películas.	62
Tabla III.3. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y relación de picos mediante calorimetría diferencial de barrido para las mezclas LLDPE3/LDPE (85/15), obtenidas a partir de películas.	62
Tabla III.4. Propiedades mecánicas de las películas obtenidas por soplado, tanto las matrices como mezclas LLDPE/LDPE (85/15). Módulo elástico (E) en todas las direcciones y microdureza (H); junto con la cristalinidad de la primera fusión ($\alpha_{1^{\circ}\text{Fusión}}$).	70
Tabla IV.1. Valores de las energías de activación de flujo (E_a) para los polímeros puros	96
Tabla IV.2. Características reológicas de los materiales puros estudiados, a $T_R=190^{\circ}\text{C}$	103
Tabla V.1. Valores de las energías de activación de flujo para las mezclas LLDPE/LDPE.	132

Tabla V.2. Propiedades de las mezclas LLDPE3/LDPE (85/15) a la $T_R = 190^\circ\text{C}$. η_0 es la viscosidad Newtoniana; α'/R y β''/R son las características hidrodinámicas de las mezclas obtenidas a partir del modelo de Palierne; τ_α y τ_β son los tiempos de relajación asociados a las respuesta terminal de las mezclas.	168
Tabla VI.1. Propiedades elongacionales para los polímeros puros estudiados a la $T = 160^\circ\text{C}$	192
Tabla VI.2. Algunas propiedades físicas de las mezclas LLDPE/LDPE al 15%, a la $T = 160^\circ\text{C}$	197
Tabla A.1. Resumen bibliográfico para las mezclas LLDPE/LDPE. Para determinar la miscibilidad se han empleado diversas técnicas como DSC, reología o técnicas morfológicas.....	I

Índice de Ecuaciones

Ec. I.1	9
Ec. II.1	28
Ec. II.2	29
Ec. II.3	29
Ec. II.4	29
Ec. II.5	29
Ec. II.6	31
Ec. II.7	33
Ec. II.8	36
Ec. II.9	37
Ec. II.10.....	37
Ec. II.11.....	37
Ec. II.12.....	38
Ec. II.13.....	38
Ec. II.14.....	38
Ec. II.15.....	38
Ec. II.16.....	38
Ec. II.17.....	38
Ec. II.18.....	39
Ec. II.19.....	39
Ec. II.20.....	42
Ec. III.1	53
Ec. III.2	72
Ec. III.3	72

Ec. III.4	81
Ec. III.5	82
Ec. III.6	82
Ec. IV.1	95
Ec. IV.2	95
Ec. IV.3	99
Ec. IV.4	99
Ec. IV.5	99
Ec. IV.6	117
Ec. IV.7	122
Ec. IV.8	122
Ec. IV.9	123
Ec. IV.10	123
Ec. IV.11	123
Ec. V.1	137
Ec. V.2	137
Ec. V.3	143
Ec. V.4	143
Ec. V.5	151
Ec. V.6	151
Ec. V.7	151
Ec. V.8	161
Ec. V.9	163
Ec. V.10	163
Ec.V.11	164
Ec. V.12	164

Ec. V.13	164
Ec. V.14	166
Ec. V.15	166
Ec. V.16	177
Ec. VI.1	184
Ec. VI.2	195
Ec. VI.3	212
Ec. VI.4	217

Resumen

Han pasado algo más de 80 años desde que Staudinger expuso por primera vez sus ideas sobre el concepto de macromolécula, que han sentado las bases de la química macromolecular. Estos materiales, en muy poco tiempo, se han hecho imprescindibles para la sociedad actual, y gracias a su gran versatilidad están presentes en todas las áreas del conocimiento. Dentro de los polímeros, las poliolefinas constituyen los productos más rentables por su bajo coste de producción y, por tanto, los más comercializados.

Esta memoria de Tesis surge a partir de un problema tecnológico real e intenta ahondar en el conocimiento de la interacción entre los componentes de las mezclas de poliolefinas. La gran experiencia desarrollada en nuestro grupo de investigación durante los últimos quince años, en el campo de las poliolefinas permite abordar este tipo de investigación, a la luz de los conocimientos adquiridos a través de modelos moleculares o poliolefinas de arquitectura controlada. Las protagonistas de este estudio son mezclas compuestas por una matriz de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y una fase dispersa de polietileno de baja densidad (LDPE). A pesar de la gran similitud entre todas las mezclas, se han encontrado relevantes diferencias en su comportamiento que van a condicionar la aplicación final del material. Cuando la matriz es un LLDPE homogéneo desde el punto de vista de estructura molecular, la interacción entre ambos componentes es muy débil, se obtienen mezclas inmiscibles con una interfase abrupta que generan unas propiedades ópticas excelentes. Sin embargo, cuando la matriz es un LLDPE más heterogéneo, aumenta la interacción entre los componentes, produciéndose una interpenetración entre los dos materiales, lo que genera una interfase “gruesa” que en el estado fundido tiene sus propias características viscoelásticas. Esta es la primera vez que se tienen evidencias experimentales de este tipo de interfase sin añadir un componente externo. Habría que destacar, que las mezclas con interfase, en el estado sólido y tras el procesado, están más orientadas y tienen propiedades elongacionales excelentes; sin embargo, sus propiedades ópticas son inferiores que las de las mezclas que no poseen interfase.

Capítulo I. Introducción

I. Introducción

El término macromolécula se refiere a moléculas de gran tamaño y pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas. Sustancias naturales como la seda, la lana, el ADN o las proteínas, y polímeros sintéticos, como las fibras de alta resistencia, las pinturas, adhesivos son ejemplos típicos de sustancias de naturaleza macromolecular. Entre los polímeros sintéticos, los termoplásticos o popularmente conocidas como plásticos que son los de mayor producción. La primera síntesis de la que se tiene constancia fue llevada a cabo por Simon en 1839, que obtuvo poliestireno. Esta fecha marca el comienzo de lo que sería la Ciencia de Polímeros, que abarca distintos campos de la química, la física y la ingeniería. En un primer momento se trató a estos materiales como coloides (moléculas agrupadas por interacciones débiles). Hubo que esperar a que Staudinger en 1926 expusiera su hipótesis sobre su naturaleza macromolecular, es decir, que estaban constituidos por cadenas largas formadas por pequeñas unidades de moléculas sencillas unidas entre sí mediante enlaces covalentes, y propuso las fórmulas estructurales del poliestireno y del polioximetileno, tal como se conocen actualmente. El concepto de macromolécula se convirtió en el "fundamento" de la química macromolecular y le valió a Staudinger el Premio Nobel de Química en 1953. Han pasado más de 80 años, y la importancia de las macromoléculas y más

concretamente, de los polímeros sintéticos es incuestionable. Además de los polímeros, se utilizan con mucha frecuencia las mezclas de éstos, consiguiéndose obtener un mayor número de materiales en el mercado y aplicaciones posibles. Este trabajo se va a centrar mezclas de poliolefinas, principalmente en mezclas de polietileno, que es el polímero termoplástico de mayor producción.

I.1. Poliolefinas: Tipos, Características y Propiedades

Dentro de los polímeros, las poliolefinas constituyen la familia más extensa y económica. Además, combinan una serie de propiedades muy atractivas como son una baja densidad, estabilidad química y resistencia mecánica, junto con su facilidad para ser procesadas y recicladas. Por estos motivos las poliolefinas han pasado a convertirse también en los materiales más comercializados.

Estas poliolefinas son denominadas polímeros “comodities”, y consisten fundamentalmente en polietileno (PE), polipropileno (PP) y sus copolímeros con α -olefinas como comonómero. Ejemplos comunes de estas α -olefinas son el 1-buteno, el 1-hexeno y el 1-octeno. Las propiedades moleculares, como la distribución de pesos moleculares, la presencia de ramificaciones o la estereorregularidad, determinan la aplicación de estos materiales. Se podría decir por tanto, que la arquitectura del polímero controla su aplicación final. Se puede obtener PE y PP mediante una gran variedad de procesos, como por ejemplo, procesos de alta presión, en fase gas, en suspensión o en disolución. Dependiendo del producto de interés se elegirá uno u otro. Además existe la posibilidad de emplear diferentes sistemas catalíticos, seleccionar el comonómero y los tratamientos realizados después de la polimerización. Estas combinaciones en las variables experimentales son las que permiten obtener un amplio abanico de arquitecturas moleculares dentro del mismo tipo de poliolefina.

I.1.1. Polietileno

Además de ser el polímero de mayor producción también es el polímero más sencillo. Desde el punto de vista químico; las unidades repetitivas que constituyen el polietileno están formadas por dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno, derivados del monómero etileno (C_2H_4) que se obtiene, principalmente, a partir del gas natural o de fracciones procedentes del proceso de craqueo del petróleo. Como ya se ha comentado, a pesar de su sencillez química existen diferentes tipos de polietileno según sea su grado de ramificación, su peso molecular o su cristalinidad. Las principales diferencias en la estructura del polímero dependen del método de polimerización empleado. En la **Figura I.1** se representa la estructura química de esta macromolécula. La primera síntesis del polietileno (PE) fue llevada a cabo por Bamberger y Tschirner en 1900 a partir de diazometano. Pero su producción comercial comenzó en 1933 en los laboratorios de Imperial Chemical Industries (ICI), a través de un proceso de polimerización radicalaria, por el que se obtenía polietileno altamente ramificado, el polietileno de baja densidad, LDPE, ("Low Density Polyethylene").¹ En los años 50 se desarrollaron los catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta, y en la década de los 80 los catalizadores de metalloceno, que han tenido una gran importancia, ya que han supuesto el relanzamiento del polietileno y el resto de poliolefinas, tanto desde el punto de vista de investigación básica como industrial.^{2,3}

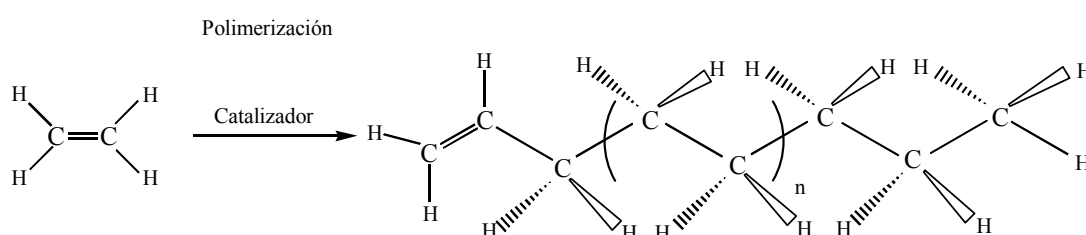


Figura I.1. Estructura química del polietileno obtenido en un proceso de polimerización a partir del etileno.

En general, el uso de catalizadores Ziegler-Natta produce polímeros lineales que no contienen ramificaciones de cadena larga, LCB, ("Long Chain Branching"), pero presentan un inconveniente: no todos los centros activos del catalizador tienen la misma estructura química, por lo que se obtienen cadenas de polímero de diferente

longitud o peso molecular, y diferente estructura, algo de lo que dependen directamente las propiedades del polímero. Los índices de polidispersidad que se obtienen son mayores que $M_w/M_n \approx 3$. En la búsqueda de catalizadores que produjeran polímeros menos polidispersos apareció un nuevo tipo de sistema catalítico, basado en la estructura química de los metallocenos, constituido básicamente por un átomo metálico central situado entre dos planos formados por dos sistemas aromáticos. Estos catalizadores toman el nombre genérico de catalizadores de emplazamiento único y permiten sintetizar materiales de polidispersidad muy baja totalmente desprovistos de ramificación, tanto de cadena corta como larga, es decir, con una estructura completamente lineal, pero también pueden controlar la presencia y distribución de las mismas, tanto de cadena corta, a través de la copolimerización del etileno con otras α -olefinas, como de cadena larga, bien variando la estructura de los catalizadores o controlando las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción de polimerización, manteniendo la distribución de pesos moleculares estrecha (M_w/M_n en torno a 2).

En cualquier caso, durante la síntesis pueden ocurrir reacciones que generen puntos de ramificación, bien debido a reacciones secundarias a la reacción de polimerización o la adición de un comonómero. Dependiendo de la longitud de la cadena lateral se puede distinguir entre ramificaciones de cadena corta, SCB, ("Short Chain Branching") o ramificaciones de cadena larga, LCB, ("Long Chain Branching"). Las SCB son aquellas que contienen un número de átomos de carbono considerablemente menor que la cadena principal (del orden monomérico), mientras que las LCB son las que contienen un número de monómeros equiparable a los que contiene la cadena principal del polímero.⁴ En general, las SCB, afectan principalmente a las propiedades en el estado condensado (cristalinidad, densidad, propiedades ópticas, etc.) mientras que las LCB originan cambios muy llamativos en la dinámica molecular y en los procesos de flujo en el fundido. Además de las ramificaciones, existen otros factores de gran importancia que también dependen de la reacción y de las condiciones en las que ésta se lleva a cabo, tales como el peso molecular (M_w), que da una idea del tamaño de las moléculas de polímero, y la distribución de peso molecular (MWD) o polidispersidad, que nos informa de la diferencia de tamaños entre las moléculas. Estas diferencias moleculares y topológicas afectarán en gran medida a las propiedades físicas, mecánicas y reológicas⁵ y por lo tanto, al comportamiento del material durante las operaciones de procesado, de lo cual dependerán las posibles

aplicaciones del mismo. Como se puede observar en la **Figura I.2**, desde el punto de vista topológico, podemos clasificar las macromoléculas como lineales y ramificadas y dentro de éstas se pueden encontrar distintos subtipos como polímeros tipo peine, en forma de pom-pom, etc. La **Figura I.3** ilustra la aparición de los distintos tipos de poliolefinas por orden cronológico.

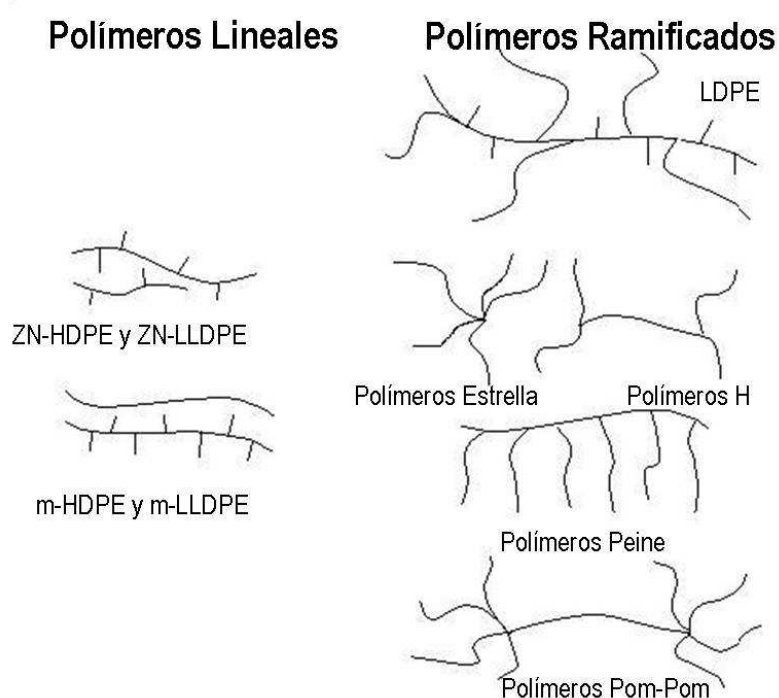


Figura I.2. Diferencias topológicas entre polímeros lineales y ramificados

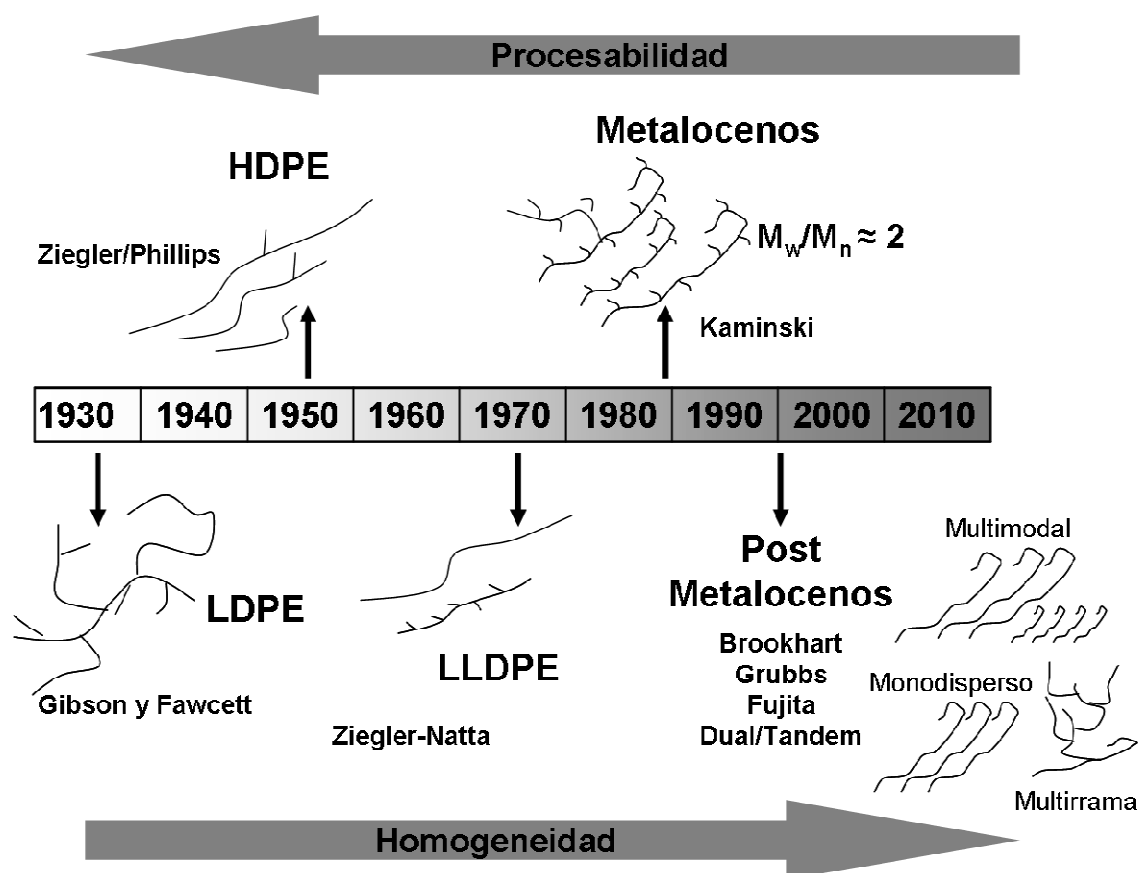


Figura I.3. Aparición de los distintos tipos de poliolefinas por orden cronológico

Existen tres tipos principales de polietileno, que a continuación se van a describir brevemente.

Polietileno Ramificado de Baja Densidad, LDPE, ("Low Density Polyethylene"). Su densidad en estado sólido se encuentra entre 0.91-0.92 g/cm³. Fue el primer polietileno que se comercializó, en los años 30. Tiene un gran número de ramificaciones, tanto de cadena larga como de cadena corta, distribuidas al azar. Es una estructura muy heterogénea como consecuencia del proceso de síntesis, ya que se obtiene a través de una polimerización radicalaria, a presiones y temperaturas muy elevadas. Es un material flexible, con contenidos cristalinos alrededor del 40-50%. Es un material con muy buena procesabilidad, gran transparencia, resistente a gran cantidad de disolventes y es buen aislante. De hecho, su primera aplicación fue como material

aislante de radares en la segunda guerra mundial. Hoy en día, se puede encontrar en bolsas, botellas, películas o “films”, etc.

*Polietileno Lineal de Alta Densidad, **HDPE**, (“High Density Polyethylene”).* Su densidad en estado sólido se encuentra entre $0.96\text{-}0.98\text{ g/cm}^3$. También tiene una mayor cristalinidad que el LDPE, en torno al 70-80%. Se sintetizó a partir de los catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta en los años 50.⁶ Es un polímero lineal, que en principio no contiene LCB, pero sí puede contener una cierta cantidad SCB introducida mediante reacciones secundarias a la polimerización, o bien a través de copolimerización con otras α -olefinas, con objeto de controlar la densidad del producto. En este caso, el polímero es obtenido a través de un proceso de polimerización en suspensión o en fase líquida a baja presión y temperatura. También se obtiene HDPE, a partir de catalizadores de centro activo único, lo que origina un polímero menos polidisperso. Este material es prácticamente insoluble en cualquier disolvente, relativamente estable al calor y productos químicos, pero al tener una cristalinidad tan alta su transparencia prácticamente desaparece. La mayor parte de HDPE se destina al moldeo por soplado para envases. También se emplea en la fabricación de juguetes y contenedores de alimentos; así como en el recubrimiento de papel, en tintas de impresión, etc, cuando el peso molecular es bajo. Por lo general los pesos moleculares no suelen superar los 100000 g/mol. Existe una variedad de HDPE que puede alcanzar pesos moleculares del orden de los millones y se denomina polietileno de ultra alto peso molecular (**UHMWPE**). Tiene una alta resistencia a la abrasión, bajo coeficiente de fricción y una mayor resistencia al impacto. Estas propiedades hacen que sea un excelente material para la fabricación de implantes médicos o para contenedor de productos químicos, etc.

*Polietileno Lineal de Baja Densidad, **LLDPE**, (“Lineal Low Density Polyethylene”).* Su densidad en estado sólido se encuentra entre $0.90\text{-}0.92\text{ g/cm}^3$. Se desarrolló en los años 60 mediante procesos de copolimerización en fase gaseosa del etileno con α -olefinas, y con la ayuda de catalizadores de metales de transición.⁷ Es un polímero con una estructura muy similar a los de alta densidad, pero con una cantidad muy superior de SCB distribuida de forma heterogénea en las cadenas de polímero (mezcla de especies lineales y ramificadas), lo cual hace disminuir la densidad hasta valores similares a los del LDPE. Además de los LLDPE obtenidos por Ziegler-Natta, también

se obtienen LLDPE a partir de catalizadores de centro activo único, dando lugar a polímeros más homogéneos, con una distribución al azar de las SCB y poco polidispersos. También se han llegado a obtener polietilenos con densidades inferiores a 0.90 g/cm^3 , comercializados bajo el nombre de **VLDPE** ("Very Low Density Polyethylene"), considerados como una mezcla entre los LLDPE y los copolímeros tipo caucho etileno/propileno. Los LLDPE se dirigen mayoritariamente a la fabricación de películas, piezas moldeadas por inyección, recubrimiento de cables, etc.

I.2. Mezclas de Poliolefinas: Estado del Arte

Las poliolefinas representan la clase de polímeros más importante en términos de volumen de producción. A pesar de que estos polímeros consisten básicamente en átomos de carbono e hidrógeno, presentan una amplia gama de propiedades que dependen fundamentalmente de la arquitectura molecular. Entre estos polímeros el polietileno representa un caso de gran importancia, principalmente debido al control que hoy en día se tiene sobre su arquitectura molecular dado el desarrollo de los catalizadores de centro activo único. Los avances más recientes en este tipo de catálisis permiten un control excelente sobre el peso molecular, la arquitectura de la cadena y la estereoquímica. En nuestro grupo de investigación se ha prestado especial atención a este grupo de materiales poliméricos, ya que este control sobre la arquitectura de la cadena permite utilizarlos como modelos moleculares con objeto de estudiar la relación existente entre las características moleculares y las propiedades físicas, tanto desde el punto de vista experimental como de simulación por ordenador. Ni que decir tiene que la literatura en lo que concierne a estos aspectos es muy extensa desde los años 90 hasta la actualidad.

Las mezclas de polímeros emergen en los años 80 debido a la necesidad de requerimientos para aplicaciones concretas que no son satisfechos por las poliolefinas puras. Se estima que aproximadamente el 70% de polietileno que se comercializa es en forma de mezcla.⁸ En los últimos años se ha producido un resurgimiento de este tipo de mezclas, sobre todo debido a nuevas aplicaciones de uso en las áreas médicas

y de empaquetado, en forma de películas,⁹ así como al desarrollo de poliolefinas de arquitectura molecular controlada. Las mezclas constituyen actualmente uno de los campos donde los materiales poliméricos sintéticos son más aplicados, principalmente debido a que mediante mezcla se pueden obtener materiales de propiedades mejoradas con respecto a los polímeros base, o incluso con nuevas propiedades que no presentan los componentes puros por separado. Además, las mezclas de dos polímeros normalmente se pueden transformar y procesar en la misma maquinaria que los compuestos puros, sin variar demasiado las condiciones de procesado. Existen diferentes formas de mezclar los polímeros, siendo más comunes los métodos físicos. En el caso de las poliolefinas, los componentes de la mezcla se funden a temperaturas superiores a la temperatura de fusión y se mezclan mecánicamente, hasta conseguir una masa, más o menos homogénea. Aquí radica una de las principales áreas de actividad investigadora en estos sistemas; la determinación de si se trata de sistemas miscibles o inmiscibles. En principio, atendiendo a la estructura química, muy similar ya que se trata de cadenas con nada más que átomos de carbono y de hidrógeno, se podría suponer una fuerte afinidad entre las macromoléculas que forman los materiales. La literatura en este aspecto es vasta, no existiendo un consenso acerca de la miscibilidad de los sistemas. De hecho se ha establecido que la mezcla entre diferentes poliolefinas puede ser miscible, parcialmente miscible o inmiscible, dependiendo de las particularidades de las mismas, en lo que a la arquitectura molecular se refiere.

Hay distintos parámetros que afectan a la miscibilidad de una mezcla de polímeros; parámetros externos, como la temperatura o la presión, y otros internos, como la estructura química y el peso molecular o su distribución. Todos ellos influyen en la termodinámica del sistema (teoría Flory-Huggins-Staverman), que es, de manera formal, la que indicará si un par de polímeros es miscible o no en función de cuál sea la variación de la energía libre de mezcla (ΔG_m):^{10,11}

$$\frac{\Delta G_m}{VRT} = \frac{\phi_1}{v_1 N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2 N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \frac{\chi}{v} \quad \text{Ec. I.1}$$

Los dos primeros términos a la derecha de la igualdad se refieren a la entropía del sistema, y son negativos, y dependen de la fracción en volumen de cada componente ϕ_i , de su volumen molar v_i , y del grado de polimerización N_i . El último término puede ser positivo o negativo, según sea el parámetro de interacción de Flory, χ . Este parámetro es muy pequeño y positivo en las poliolefinas con contenido en ramificación inferior a 40 ramas/1000 átomos de carbono, por lo que la expresión de F-H-S indicaría que las mezclas son termodinámicamente miscibles.^{12,13} Martínez-Salazar y col.^{14,15} estudiaron la miscibilidad en mezclas HDPE/LDPE, tanto de forma experimental, mediante calorimetría diferencial de barrido, como de manera teórica, aplicando principios termodinámicos. Obtuvieron que el contenido crítico de ramificación a partir del cual se produce la inmiscibilidad era menor, situándolo entre 20-30 ramas/1000 átomos de carbono. Esta disminución con respecto al valor esperado según la teoría (40 ramas/1000 átomos de carbono), es probablemente debida al elevado peso molecular de los componentes de las mezclas empleadas en los estudios de Martínez-Salazar y col.^{14,15} El peso molecular es un factor desfavorable a la mezcla, ya que se encuentra en el denominador de los términos entrópicos. Los, en general, elevados pesos moleculares de las poliolefinas comerciales (por encima de 100 kg/mol) juegan a favor de la inmiscibilidad. Diez años después, Fan y col.¹³ corroboraron estos resultados mediante estudios de dinámica molecular para este mismo tipo de mezclas, prediciendo que a partir de 30 ramas/1000 átomos de carbono en el sistema siempre ocurre segregación de fases. Sin embargo hay que indicar que en estos trabajos los materiales involucrados presentaban una gran heterogeneidad molecular, en cuanto a la distribución de peso molecular y de comonomero o ramificaciones, principalmente en el caso de los polímeros LDPE obtenidos mediante síntesis radicalaria, heterogeneidad que puede influir enormemente en los procesos de mezcla.

Varias técnicas experimentales se han puesto al servicio de la investigación en torno al estudio de la miscibilidad de las poliolefinas,^{12,16-29} pero a pesar de los esfuerzos que se han venido realizando no existe un consenso acerca de la naturaleza morfológica de este tipo de mezclas. Por un lado, se ha establecido que en las mezclas LLDPE/HDPE, la ramificación en la muestra de LLDPE es la que controla el comportamiento de fases del sistema, aunque existen discrepancias en cuanto al nivel máximo de ramificación en el LLDPE que da lugar a la separación de fases.^{12,17,25,29} En

el caso de las mezclas de HDPE/LDPE y LLDPE/LDPE, también se producen claras discrepancias entre los que describen separación de fases²⁰⁻²⁶ o completa homogeneidad.¹⁶⁻¹⁸

Los estudios realizados por Hussein y col. a lo largo de los últimos años representan el conjunto más extenso en cuanto a los dedicados a las propiedades físicas en general y reológicas en particular de mezclas de poliolefinas, tanto convencionales como obtenidas mediante catalizadores de centro activo único. Estos autores han realizado numerosos estudios en mezclas de LLDPE/LDPE, que tratan tanto de evaluar la influencia que tiene la temperatura de mezcla sobre la miscibilidad, que resulta nula, como de estudiar de que modo influye el peso molecular o el tipo de ramificación.³⁰ El aumento del peso molecular juega a favor de la inmiscibilidad,^{31,32} tal y como predice la termodinámica. Respecto a la longitud de ramificación (o tamaño del comonomero), según estos autores, no existe influencia en la miscibilidad del sistema cuando el comonomero es hexeno o buteno,³¹ sin embargo cuando se aumenta la longitud de la ramificación, empleando como comonomero octeno, que es uno de los más utilizados a nivel industrial, afecta, promoviendo la miscibilidad.³² Además del tipo de ramificación, estos autores también han estudiado como influye su contenido y su distribución, empleando para ello LLDPE de origen metalocénico y Ziegler-Natta. Estos autores, llegan a la conclusión de que el factor fundamental es la distribución de ramificaciones, siendo las mezclas más compatibles cuando el LLDPE es de tipo Ziegler-Natta, es decir el de naturaleza más heterogénea.³³ Sin embargo, también observan un efecto de la cantidad de ramificaciones, cuando se evalúan los LLDPE de origen metalocénico. Cuando estos presentan bajo contenido de ramificaciones obtienen sistemas LLDPE/LDPE inmiscibles, sin embargo, al aumentar la cantidad de ramificaciones se promueve la miscibilidad, contrariamente a lo esperado por la termodinámica,^{33,34} pero hay que tener en cuenta que el otro componente de la mezcla (LDPE) es en general altamente ramificado. Atribuyen este cambio en el comportamiento, a que al existir un mayor número de ramificaciones las cadenas de LLDPE adoptan una conformación similar a las del LDPE, altamente ramificado. Esto hace que conformacionalmente encajen mejor y se promueva la miscibilidad en el sistema.

Acierno y col.³⁵⁻³⁷ y Utracki y Schlund³⁸⁻⁴² estudiaron en profundidad diferentes aspectos de las mezclas de HDPE/LDPE y LLDPE/LDPE en los años 80. Mas recientemente, Cho y col.⁴³⁻⁴⁶ y Lee y Deen.⁴⁷ Los trabajos de Acierno y col. se centran fundamentalmente en la mejora observada en las propiedades elongacionales de las mezclas con respecto a los polímeros puros, obteniéndose un buen balance entre la resistencia del fundido (gracias al LDPE) y la extensibilidad, muy valiosa en ciertas aplicaciones como la obtención de películas finas.³⁵⁻³⁷ Los trabajos de Utracki y Schlund se centran más en la termodinámica y en la posible interacción entre los componentes de la mezcla. Según estos autores las mezclas HDPE/LDPE son termodinámicamente miscibles, pero las LLDPE/LDPE son inmiscibles, como corresponde a sistemas altamente ramificados.^{41,42} Sin embargo, también sugieren que en este tipo de mezclas se puedan formar mezclas compatibles con una morfología similar a la de una emulsión, en un intervalo de temperaturas entre 150 °C – 230 °C, de acuerdo con los resultados obtenidos por Lee y Deen.⁴⁷

Cho y col.⁴⁵ realizan un extenso estudio que incluye las relajaciones mecánicas y calorimetría, concluyendo que ambos tipos de mezclas, HDPE/LDPE y LLDPE/LDPE, son miscibles, basándose en el hecho de que las relajaciones mecánicas presentan un comportamiento intermedio al de los componentes puros. También concluyen sobre miscibilidad en el fundido de este tipo de mezclas en el estudio reológico, basándose en la aditividad existente en los valores de viscosidad a distintas frecuencias o en la circularidad de las representaciones Cole-Cole,⁴⁴ aunque en estudios posteriores concluyen que los sistemas LLDPE/HDPE son inmiscibles, aunque compatibles, en el caso de poliolefinas de origen metalocénico.⁴⁶

A pesar de los resultados obtenidos por Cho y col.,⁴⁶ en el caso de las mezclas LLDPE/HDPE los resultados son más claros y sí se llega a un consenso. Estas mezclas son en general consideradas como mezclas miscibles,^{33,44,45,47-54} aunque un aumento considerable del número de ramificaciones en el LLDPE disminuye la miscibilidad del sistema.^{12,17} En concreto, Groves y col. concluyen en su estudio que se tratan de mezclas miscibles, o al menos que en el intervalo de temperaturas alrededor de 160 °C y 190 °C existía una relajación cooperativa entre especies lineales y ramificadas.⁴⁸ Estos resultados también son consistentes con los llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, que en general establecen la miscibilidad de los

sistemas HDPE/LLDPE, para niveles de ramificación de hasta 15 ramas/1000 átomos de carbono y la inmiscibilidad o miscibilidad parcial de los sistemas de mezcla LLDPE/LDPE, aunque hay que indicar que en estos casos los polímeros lineales involucrados (HDPE y LLDPE) son modelos moleculares obtenidos mediante catálisis de centro activo único.⁵⁵⁻⁵⁸ En el caso de las mezclas LLDPE/PP es un modelo de mezcla inmiscible.^{43,46,52,59,60}

En general, la conclusión que se extrae de la revisión de la literatura en cuanto a este aspecto de las mezclas de poliolefinas es que la arquitectura molecular en su conjunto (peso molecular, polidispersidad y ramificación) juega un papel importante en cuanto a los niveles de interacción de las especies en las mezclas, y que la homogeneidad de las muestras (principalmente en cuanto a tamaños moleculares distribución de comonomero) desfavorece la interacción entre los componentes de la mezclas.

En gran parte de los estudios mencionados en esta introducción, se ha utilizado la reología como una herramienta que permite establecer la estructura de fases en el fundido de mezclas de polímeros. No existe un consenso general acerca de la miscibilidad de estos sistemas. Posiblemente la disparidad de resultados se debe a la gran diversidad de poliolefinas, en lo que a arquitectura molecular se refiere. En estos trabajos se emplean modelos físicos de mezcla para su aplicación a las mezclas de poliolefinas, bien basados en la idea de la reptación para el caso de las mezclas miscibles,⁶¹ o bien principios hidrodinámicos que prevén el comportamiento de mezclas inmiscibles, como es el modelo de Paliarne.⁶² En el **Apéndice I**, se han recopilado todos los trabajos mencionados en forma de tabla (**Tabla A.1**), en ella se pueden observar en detalle las características de los materiales empleados en estos estudios.

I.3. Proceso de Extrusión-Soplado en Poliolefinas

Las consecuencias prácticas de la interacción o no entre las especies involucradas en la mezcla son importantes, ya que las propiedades ópticas, de rasgado, de impacto, mecánicas y térmicas, van a estar directamente relacionadas con la microestructura

que se desarrolla tras el procesado. Como ya se ha comentado anteriormente, gran parte de la producción de mezclas de poliolefinas se hace en forma de películas⁹ y precisamente en las películas las propiedades mas importantes son las ópticas. Es crítico tener un buen control sobre las propiedades que van a determinar la aplicación que se va a dar a la película. Entre ellas destacan la turbidez, transparencia y claridad. Las propiedades ópticas de las películas vienen determinadas por las características superficiales de las películas.

Las propiedades ópticas de las películas vienen determinadas por las características superficiales de las películas. Una superficie rugosa (en la escala de la longitud de onda del visible) genera películas turbias.⁶³⁻⁶⁷ La rugosidad de la superficie, en el caso de películas de polímeros puros obtenidas por un proceso de soplado, esta controlada por dos efectos: la elasticidad y cristalinidad del polímero.⁶⁸ Según Johnson y col.⁶⁸ los materiales homogéneos con tiempos de relajación muy bajos, como es el caso de los LLDPE metalocénicos, durante el proceso de soplado dan lugar a superestructuras esferulíticas del orden de los micrómetros y éstas son las responsables de las malas propiedades ópticas. En materiales más heterogéneos, como es el caso de los LLDPE obtenidos por catálisis Ziegler-Natta, no se ha encontrado este tipo de superestructuras, por eso las propiedades ópticas son mejores. Estos mismos autores, en un trabajo posterior,⁶⁹ encuentran un intervalo óptimo para estas propiedades en función de la elasticidad del polímero. Para lograr unas buenas propiedades ópticas interesan materiales ligeramente heterogéneos pero sin llegar a ser excesivamente elásticos. Estos materiales tienen malas propiedades ópticas, no porque se forme la superestructura esferulítica, sino porque su excesivo carácter elástico provoca distorsiones superficiales durante el procesado (“extrusion haze”). En el caso de las mezclas de poliolefinas, el sistema se vuelve mucho más complejo por lo que habrá que tener en cuenta otros factores, como la heterogeneidad del sistema, la interacción entre los componentes o la orientación. Algunos autores han confirmado que la orientación también provoca una superficie rugosa y por tanto turbidez en las películas.⁷⁰

Las películas finas de las mezclas son de los productos más utilizados en el día a día, principalmente en la industria del embalaje, pero también tienen un hueco importante en la industria agrícola y en la construcción. Dentro del mercado de

empaquetado de alimentos, el 59% está compuesto por películas de polímeros. Las más utilizadas son las mezclas LLDPE/LDPE, que son el objetivo fundamental de esta memoria de tesis. Las películas de LLDPE tienen muy buenas propiedades mecánicas (módulo, tracción, etc), sin embargo presentan otros inconvenientes: sus propiedades ópticas no son muy buenas; tampoco poseen una buena estabilidad de burbuja, que es un parámetro muy importante en el proceso de extrusión soplado; y el coste de producción de las películas es demasiado elevado y esto a nivel industrial resulta un parámetro determinante. Sin embargo, al añadir LDPE a una matriz de LLDPE, se consigue mejorar notablemente la procesabilidad del sistema, aumentando el fenómeno de endurecimiento por deformación o “strain hardening” y la fuerza a ruptura; así como las propiedades ópticas. Además se puede llegar a añadir hasta un 25% de LDPE, sin que las buenas propiedades mecánicas del LLDPE se vean mermadas, lo que supone también una gran disminución en el precio del producto.

Las películas que aquí se han estudiado han sido obtenidas industrialmente por el método de extrusión soplado, que es el más utilizado para la producción de este tipo de materiales. Este método, como la mayoría de los que se emplean, introduce una orientación en las películas, en este caso de manera biaxial.

En la **Figura I.4** se muestra un esquema de cómo se produce el proceso de extrusión-soplado.

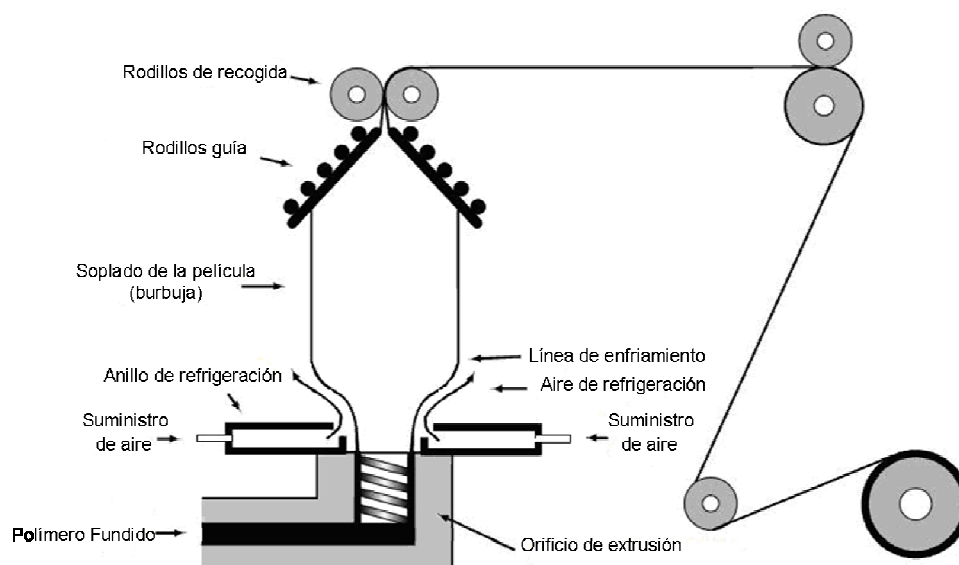


Figura I.4. Figura esquemática que representa el proceso de extrusión-soplado.

El material se deposita en forma de granza en una extrusora donde se funde y se bombea hacia un capilar. A la salida de éste, el material se enfría rápidamente con aire, produciéndose el soplado del material, en este paso es dónde se forma la burbuja, que debe ser estable. Para finalizar, se colapsa la burbuja que se recoge en unos rodillos que forman la película del material que se va enrollando. El punto crítico de este proceso es la estabilidad de la burbuja y va a depender fundamentalmente de la arquitectura de los polímeros implicados. Los materiales que tienen valores de viscosidad elongacional elevados generan burbujas estables.⁷¹⁻⁷⁶ Hay dos formas de aumentar la viscosidad elongacional: aumentando el peso molecular, o introducir ramificaciones de cadena larga. Estas variables moleculares suelen estar ligadas al fenómeno de endurecimiento por deformación, que además de producir una mayor resistencia a la rotura del fundido también ayuda a que las películas sean más homogéneas. Algunos autores también relacionan la morfología de la mezcla en el fundido con la estabilidad de burbuja. Sin embargo existen pocos estudios y con resultados contradictorios, mientras Field y col.⁷⁴ sostienen que la inmiscibilidad en el fundido origina burbujas más estables, debido a que el fenómeno de endurecimiento por deformación es más acusado que en las mezclas miscibles, Pérez y col.⁷⁷ llegan a conclusiones opuestas. Según sus investigaciones, la técnica de extrusión-soplado requiere una gran homogeneidad en el fundido, por lo que las mezclas inmiscibles no generan burbujas estables.

Capítulo II. Materiales y Metodología

II. Materiales y Metodología

Está claro que es complicado encontrar una única técnica experimental capaz de definir unívocamente en el caso de las mezclas estudiadas la interacción existente entre los componentes, por lo que hay que recurrir a la combinación de técnicas con objeto de explotar las máximas capacidades de cada una y su sinergia. Existen varios criterios para establecer la miscibilidad de sistemas poliméricos binarios, como por ejemplo el basado en la transición vítrea obtenida mediante calorimetría o medidas dinamo-mecánicas (una mezcla miscible presenta una transición vítrea única e intermedia a la de los componentes puros), o el basado en parámetros microestructurales obtenidos por calorimetría, que permiten establecer si los materiales mezclados co-cristalizan en el estado sólido o forman estructuras cristalinas independientes, o en el estudio de las propiedades reológicas, muy sensibles a la morfología de mezcla en el fundido.

En esta memoria se han seleccionado la calorimetría y la reología en régimen lineal como técnicas complementarias para el estudio de la interacción entre los componentes de las mezclas estudiadas. Al igual que ocurre mediante el uso de otras técnicas, la calorimetría y la reología han dado cuenta de comportamientos muy distintos, que van desde la miscibilidad a la inmiscibilidad dependiendo de la

naturaleza de las ramificaciones y su distribución o incluso el tipo de ramificación. También se han estudiado los fenómenos de orientación mediante rayos X, así como las propiedades mecánicas (módulo elástico y microdureza) de los sistemas.

II.1. Materiales

Las protagonistas de este estudio son mezclas de LLDPE, actuando como matriz de la muestra, con LDPE como segundo componente. El estudio también se ha completado con otras mezclas en las que se ha variado el segundo componente manteniendo siempre el LLDPE como matriz. Como segundo componentes adicionales se han empleado polietileno lineal de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) y copolímeros de etileno-propileno (CoEP). El estudio ha permitido comparar el comportamiento observado en las mezclas LLDPE/LDPE estudiadas con el de mezclas miscibles (LLDPE/HDPE) e inmiscibles (LLDPE/PP), tal como han sido discutidas en la literatura. Además la variación del segundo componente, en algunos casos se ha modificado la mezcla que mejores resultados ofrecía, en vista a una aplicación específica, bien a través de la modificación física del LDPE o bien variando el proceso de mezclado entre ambos componentes.

Lógicamente, para poder realizar el estudio de las mezclas, es necesario estudiar también los polímeros puros implicados. En las **Tabla II.1-Tabla II.4** quedan recogidas las características básicas de estos materiales. Se ha omitido el nombre comercial debido a la confidencialidad. Todos los materiales puros han sido suministrados por la empresa Dow® Chemical Ibérica, S.L., en forma de granza, mientras que las mezclas y los LLDPE en forma de película delgadas de aproximadamente 50 μm de grosor, obtenidas a través de un proceso de extrusión-soplado (en inglés “film blowing”).

Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)

Los LLDPE van a constituir la matriz de las mezclas. Este tipo de polímero se obtiene mediante la copolimerización de etileno con pequeñas cantidades de α -olefinas (por un proceso de Ziegler-Natta o por catálisis de centro activo único). En este trabajo se han estudiado diferentes LLDPE, producidos por sistemas catalíticos distintos, por lo que manifestarán una estructura de ramificaciones diferente. El LLDPE1 se ha obtenido de la copolimerización de etileno con 1-hexeno mediante catálisis de centro activo único. El resto, de LLDPE2 a LLDPE4, en los que el comonomero es 1-octeno o 1-hexeno, se han obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta.

Tabla II.1. Propiedades físicas de los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE)

Polímero	Proceso	Comon.	Catalizador	IF ^a (g/10min)	M _w (Kg/mol)	M _w /M _n	ρ (g/cm ³)
LLDPE1	Fase gas	1-hexeno	Metaloceno	1.0 \pm 0.1	108.2 \pm 0.1	2.53 \pm 0.02	0.918 \pm 0.001
LLDPE2	Disolución	1-hexeno	Ziegler-Natta	1.3 \pm 0.1	--	--	0.917 \pm 0.001
LLDPE3	Disolución	1-octeno	Ziegler-Natta	1.1 \pm 0.1	112.4 \pm 0.1	3.96 \pm 0.02	0.919 \pm 0.001
LLDPE4 ^b	Fase gas	1-hexeno	Ziegler-Natta	1.0 \pm 0.1	--	--	0.918 \pm 0.001

^a190 °C y 2.16 kg

^bMuy heterogéneo en cuanto a distribución de ramificación corta.

Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

Los LDPE se han obtenido mediante polimerización radical a alta presión.

Tabla II.2. Propiedades físicas de los polietilenos de baja densidad (LDPE)

Polímero	Proceso	IF ^a (g/10 min)	M _w (Kg/mol)	M _w /M _n	ρ (g/cm ³)
LDPE1	Autoclave HP	0.5 ± 0.1	254.7 ± 0.1	11.1 ± 0.02	0.920 ± 0.001
LDPE2	Autoclave HP	0.9 ± 0.1	266.2 ± 0.1	12.7 ± 0.02	0.920 ± 0.001
LDPE3	Autoclave HP	1.6 ± 0.1	243.7 ± 0.1	12.0 ± 0.02	0.920 ± 0.001
LDPE4	Autoclave HP	2.3 ± 0.1	239.4 ± 0.1	12.0 ± 0.02	0.920 ± 0.001
LDPE5	Tubular HP	0.8 ± 0.1	89.4 ± 0.1	4.91 ± 0.02	0.924 ± 0.001
LDPE5b	Tubular HP	0.8 ± 0.1	89.4 ± 0.1	4.91 ± 0.02	0.924 ± 0.001

^a190 °C y 2.16 kg

Estos materiales pertenecen a dos familias distintas, los obtenidos mediante un proceso de autoclave LDPE1-LDPE4 o los obtenidos en un reactor tubular, como el LDPE5 y LDPE5b. Este último es el mismo polímero LDPE5 que ha sido sometido a un proceso de desenmarañamiento, aplicando cizalla y temperatura al material. Al igual que en el caso anterior, la estructura de ramificaciones entre ambas familias será distinta según el proceso, los LDPE obtenidos en un reactor de autoclave presentan una estructura ramificada más compleja que los LDPE tubulares.⁷⁸⁻⁸⁰

Polietileno de Alta Densidad (HDPE)

Se han estudiado dos muestras de HDPE que se diferencian en el índice de fluidez. Al igual que el LLDPE3, tienen como comonómero 1-octeno, aunque previsiblemente en muy baja proporción.

Tabla II.3. Propiedades físicas de los polietilenos de alta densidad (HDPE)

Polímero	Proceso	Comonómero	IF ^a (g/10 min)	ρ (g/cm ³)
HDPE1	Disolución	1-octeno	4.0 ± 0.1	0.955 ± 0.001
HDPE2	Disolución	1-octeno	8.0 ± 0.1	0.964 ± 0.001

^a190 °C y 2.16 kg**Homopolímero de Polipropileno (PP) y Copolímeros Etileno-Propileno (CoEP)**

Se ha estudiado un PP y dos CoEP que se han obtenido mediante catalizadores de centro activo único (tecnología INSITETM-CGC de DOW®), que asegura elevadas incorporaciones de polipropileno en el copolímero e índices de polidispersidades en torno a 2.

Tabla II.4. Propiedades físicas de los polipropilenos (PP) y copolímeros etileno-propileno (CoEP)

Polímero	Proceso	IF ^a (g/10 min)	ρ (g/cm ³)	Tg (° C)
PP	-	3.2 ± 0.1	0.900 ± 0.001	-
CoEP1*	Disolución	2.0 ± 0.1	0.876 ± 0.001	-26 ± 2
CoEP2*	Disolución	2.0 ± 0.1	0.866 ± 0.001	-30 ± 2

^a230 °C y 2.16 kg

En las **Tabla II.1-Tabla II.4** se indica el índice de fluidez (IF) de todas las muestras estudiadas que es una medida indirecta estimativa del peso molecular del material. El ensayo reológico por el que se obtiene el valor IF es uno de los más sencillos y se define como la cantidad, en gramos, de material que fluye durante 10 minutos a través de un capilar con un diámetro y longitud específicos, a una

temperatura y bajo un peso determinados. Este procedimiento esta estandarizado y descrito, tanto por la organización internacional de estandarización (ISO), mediante la norma ISO 1133, como por la asociación estadounidense para pruebas de materiales (ASTM), con la norma ASTM D1238. Valores altos de IF, se corresponden con valores de viscosidad bajos. Además del IF también se muestran, en algunos de los materiales, los promedios de peso molecular, tanto en peso (M_w) como en número (M_n), que se han obtenido mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) a alta temperatura, combinada con un detector de índice de refracción. Tanto los datos de índice de fluidez como los promedios de peso molecular han sido suministrados por la empresa Dow® Chemical Ibérica, S.L.

Se han estudiado las mezclas de las dos matrices, LLDPE1 y LLDPE3, con todos los LDPE (LDPE1-LDPE5), en una proporción de 5 y 15% de LDPE. El estudio se ha ampliado con mas muestras de LLDPE2 como matriz y empleando como fase dispersa cada uno de los polímeros HDPE, PP y CoEP, mencionados anteriormente, en una proporción del 15%. Además de esta mezclas, en la **Tabla II.5** se recogen tres series de mezclas entre el LDPE5 al 20% con dos de las matrices, LLDPE1 y LLDPE3, en las que se modifican las condiciones de mezclado. Las tres series se han realizado en un mezclador discontinuo Haake partiendo de los polímeros puros en forma de granza y en ausencia de oxígeno para evitar degradación.

Tabla II.5. Condiciones de mezclado para las mezclas LLDPE/LDPE5 al 20%

Componentes Mezcla	t_{Mezclado} (min)	T_{Mezclado} (° C)	Tipo Cizalla	Tipo de Mezcla
LLDPE1/LDPE5	5, 10, 20, 40	190	Baja	Difícil
LLDPE3/LDPE5	5, 10, 20, 40	190	Baja	Difícil
LLDPE3/LDPE5	5, 10, 20, 40	230	Alta	Fácil

II.2. Técnicas Experimentales

II.2.1. Técnicas de Caracterización Estructural en el Estado Sólido

Para estudiar el estado sólido se han empleado las cuatro técnicas experimentales que se detallan a continuación: la calorimetría diferencial de barrido, técnicas dinamomecánicas, microdureza y rayos X. Estas técnicas se han aplicado principalmente a las películas de los materiales y las mezclas.

II.2.1.a. Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés “Diferencial Scanning Calorimetry”) mide los efectos térmicos asociados a cambios físicos o químicos de una sustancia, cuya temperatura aumenta o disminuye a velocidad constante. Esta técnica se basa en la compensación de energías. El sistema es capaz de medir la diferencia de energía recibida por la muestra problema con respecto a una referencia, al someter a ambos a un programa de temperatura controlado. La diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en una transición por la muestra problema, obteniéndose máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos o químicos, cuya área es proporcional al cambio entálpico asociado a la transición, por lo que se trata de una técnica cuantitativa. En la **Figura II.1** se muestra el esquema de un calorímetro DSC.

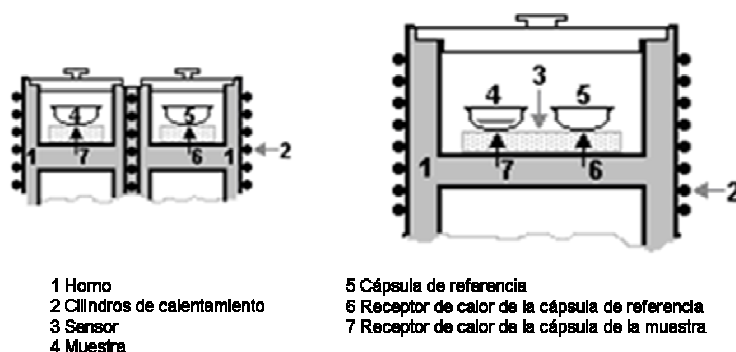


Figura II.1. Esquemas de un Calorímetro Diferencial de Barrido. Derecha: Sistema de medida por compensación de energías. Izquierda: Sistema de medida por flujo de calor.

En atmósfera inerte, bajo flujo continuo de nitrógeno, y a una determinada velocidad de calentamiento, se registra la energía suministrada en forma de calor por unidad de tiempo y de masa en función de la temperatura. Generalmente, por efecto de la temperatura un polímero se convierte en un material rígido y quebradizo cuando se encuentra por debajo de una temperatura crítica denominada temperatura de transición vítrea, T_g , y blando y flexible cuando sobrepasa esa temperatura. A temperaturas próximas a la T_g , el volumen libre y la capacidad calorífica aumentan, por lo que la transición vítrea aparece como una inflexión en la curva y se corresponde con un proceso endotérmico. A temperaturas superiores a la T_g , las cadenas poliméricas adquieren movilidad, y es posible el ordenamiento para formar estructuras cristalinas. La cristalización de un material representa una transición de primer orden que implica un cambio brusco en la entalpía, así como un cambio de fase. Se trata de un proceso exotérmico, durante el cual el equipo necesita suministrar menor cantidad de energía para mantener igualadas las temperaturas de la muestra y de la referencia. Con este proceso están relacionadas las variables físicas de las temperaturas de cristalización y fusión y el grado de cristalinidad. La temperatura de cristalización depende directamente de la velocidad de enfriamiento de la muestra y del tipo de nucleación. La fusión es también una transición de primer orden que involucra un cambio de fase, de entalpía, de entropía y de volumen. Sin embargo, se trata de un proceso endotérmico, ocurre lo contrario que en la cristalización, el equipo suministra mayor cantidad de energía con el fin de mantener el mismo valor de temperatura. La temperatura de fusión depende tanto del espesor lamelar de los cristales y su población, como de la historia térmica del material. Es importante destacar que la anchura del pico de fusión de un termograma es indicativa de la diversidad en el tamaño de los cristales. Asimismo, la altura de dicho pico es indicativa de la estabilidad cristalina respecto de su situación de equilibrio.⁸¹ En polímeros, debido a su compleja estructura molecular, las transiciones tienen lugar a lo largo de un intervalo de temperatura mayor que en el caso de moléculas sencillas, en la **Figura II.2** se muestra la forma general de estas transiciones. La amplitud del pico asociado a una transición es más amplio en un polímero que en un metal, por la baja conductividad térmica del primero, y por la distribución de tamaños de los cristales.⁸²

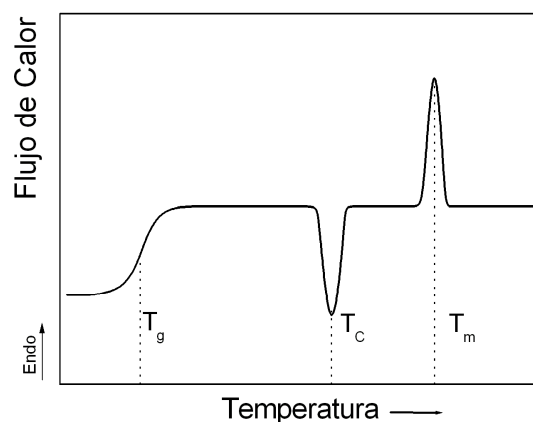


Figura II.2. Diagrama de DSC en el que se representan las transiciones térmicas en un polímero semicristalino.

La velocidad de calentamiento o enfriamiento es un parámetro significativo en todas las propiedades térmicas y debe tenerse en cuenta en la interpretación de los resultados ya que influye en la posición e intensidad de los máximos. Una velocidad más alta produce en principio un desplazamiento de los picos a temperatura superior, por la inercia térmica del sistema. Por otro lado, a altas velocidades el tiempo de que dispone el sistema para reorganizarse (el fenómeno de 'annealing' o recocido) disminuye, creando una estructura menos perfecta que funde a menor temperatura. Cada caso particular necesita ser analizado de manera independiente, ya que depende de la masa de muestra, del tipo de polímero y de la microestructura.

En este trabajo, esta técnica ha sido utilizada para observar y analizar las transiciones de primer orden, temperatura de cristalización, T_c , y fusión, T_m , así como el grado de cristalinidad, α , obtenido a partir de la entalpía de la endotermas de fusión, ΔH_m , o de la exoterma de cristalización, ΔH_c . Pero a partir de esta técnica se pueden obtener más variables como la T_g , la temperatura de degradación, T_d ; los calores específicos, las energías de transición de estado sólido y separación de fases líquido sólido, distribución de espesores de las laminillas cristalinas y composiciones de mezclas.⁸³

El grado de cristalinidad de un material corresponde a la producción en masa que ha sido capaz de cristalizar. Por esta razón, el grado de cristalinidad se calcula a

partir de la endoterma de fusión (el área bajo la curva), mediante la relación de las entalpías de fusión por unidad de masa de la muestra, ΔH_m , y de la muestra 100 % cristalina, ΔH_m^0 , tal y como se muestra en la **Ec. II.1**:

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad \text{Ec. II.1}$$

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que se emplean pequeñas cantidades de material. Las rutinas generales que abarca la operación en un DSC incluyen: la calibración del equipo, empleando para ello la temperatura de comienzo de fusión y la entalpía de fusión de picos estrechos correspondientes a materiales estándares, en este caso el material empleado ha sido el indio; y la determinación de la línea base.

Las propiedades térmicas de las muestras bajo estudio se obtuvieron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7 bajo flujo continuo de nitrógeno y empleando como patrón de calibración el indio. Las muestras, en película o en granza, fueron encapsuladas en crisoles de aluminio, manteniendo la planaridad de las mismas, para facilitar el contacto. Todas las muestras pesaban 3.00 ± 0.15 mg. Los termogramas de fusión (tanto la primera, como la segunda) y de cristalización se recogieron a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, salvo casos concretos, en un intervalo de temperaturas entre 25°C y 160°C . La cristalinidad se determinó utilizando el calor de fusión de las muestras ΔH_m y el calor de fusión del polietileno 100% cristalino, $\Delta H_m^0 = 290\text{J/g}$. Las temperaturas de cristalización y fusión T_c , T_m , se obtuvieron del máximo de los respectivos termogramas de cristalización y fusión. Cada muestra fue repetida al menos dos veces. El error que se obtiene en las medidas es aproximadamente de un 2% en el área bajo la curva y alrededor de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ en la posición de los picos.

II.2.1.b. Medidas Dinamo-Mecánicas: Módulo de Flexión

La evaluación dinamo-mecánica consiste en someter un material a una deformación cíclica con una frecuencia, ν . La respuesta obtenida se interpreta mediante la

descomposición de la tensión obtenida en dos componentes, una en fase y la otra en desfase. Si se considera una deformación sinusoidal de amplitud ε_0 , la respuesta producida será un esfuerzo de amplitud σ_0 , que muestra un ángulo de desfase δ respecto a la deformación, como se describe en las **Ec. II.2** y **Ec. II.3**:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen} \nu t = \varepsilon_0 e^{i\nu t} \quad \text{Ec. II.2}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\nu t + \delta) = \sigma_0 e^{i(\nu t + \delta)} \quad \text{Ec. II.3}$$

Esto implica que el material polimérico presenta un comportamiento viscoelástico descrito por el módulo complejo E^* , el cual se descompone en una parte real, variable de almacenamiento de energía elástica denominada módulo de almacenamiento E' ; y una parte imaginaria, variable de disipación de energía en forma de calor conocida módulo de pérdidas, E'' (**Ec. II.4**). Este proceso se suele realizar durante un barrido cuasi estático de temperatura.

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E' + iE'' \quad \text{Ec. II.4}$$

La evolución del material viscoelástico al ser sometido a una deformación cíclica se representa mediante el ángulo de desfase, δ , que se obtiene mediante el cociente entre los módulos de pérdidas y almacenamiento, **Ec. II.5**.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Ec. II.5}$$

La variación de los parámetros viscoelásticos E' , E'' y $\tan \delta$ se puede determinar en función de la temperatura o de la frecuencia. En los ensayos realizados en esta memoria de tesis, se mantienen constantes ambas variables. El módulo de flexión se ha medido en las películas de los materiales con un analizador dinámico-mecánico DMA7 de Perkin Elmer en modo de flexión, a una frecuencia constante de 1 Hz en una geometría de extensión, como se muestra esquemáticamente en la **Figura II.3**. La

deformación aplicada se encuentra en el intervalo de viscoelasticidad lineal y todos los ensayos se han realizado a temperatura ambiente ($\sim 21^\circ\text{C}$).

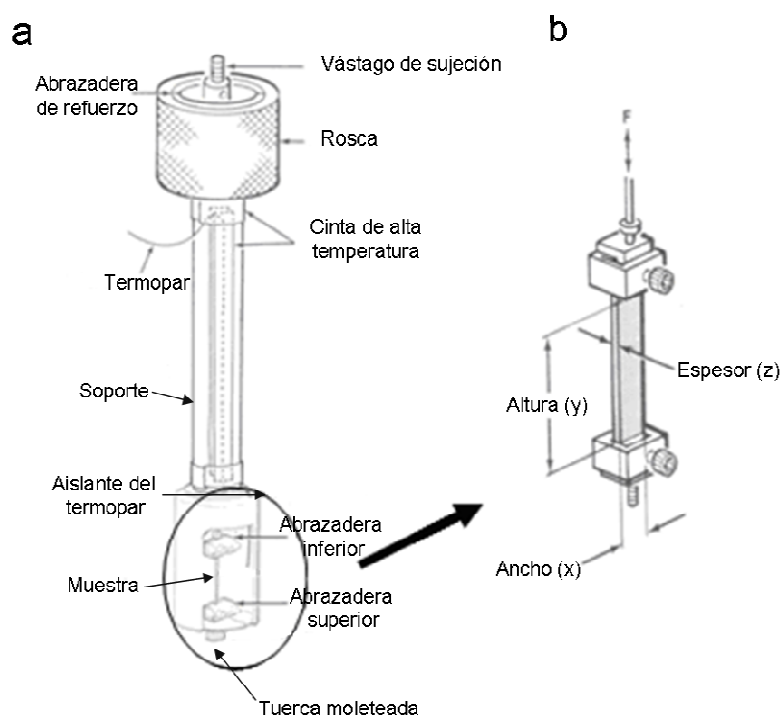


Figura II.3. a) Esquema de la geometría de extensión utilizada en el analizador dinámico-mecánico para realizar las medidas de flexión. b) Ampliación del dispositivo donde se coloca la muestra.

Las dimensiones de las películas analizadas fueron de 15 mm x 5 mm y alrededor de 50 μm de espesor. Las películas se midieron en la dirección longitudinal, transversal y a 45° , como se muestra en el esquema de la **Figura II.4**, para obtener los siguientes módulos elásticos: E'_{Long} , E'_{Trans} y E'_{45° .

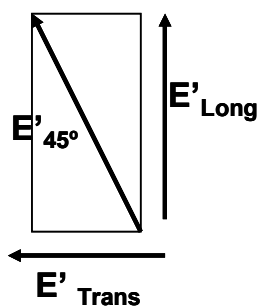


Figura II.4. Esquema de las direcciones en las que se midió el módulo elástico en las películas.

Todas las medidas se repitieron entre 5 y 10 veces. Los valores de E' obtenidos para todos los materiales, son una media de todas las medidas acompañada de la desviación estándar.

II.2.1.c. Microdureza

La dureza de un material se define como la resistencia que ofrece frente a una deformación local,⁸⁴ que vendrá determinada por el comportamiento viscoelástico del mismo. Hay distintos tipos de ensayos y en función del que se realice se pueden definir distintos tipos de dureza, como son los ensayos de abrasión, la dureza al rayado, ensayos de rebote, o de penetración estática. Este último es el más empleado en los materiales poliméricos. En los ensayos de dureza por penetración estática, el objeto que produce la deformación se denomina indentador y se apoya sobre la superficie del material, con una fuerza y duración, previamente fijadas. A partir de la dimensión de la huella que deja el indentador sobre el material se calcula la dureza del mismo. El primer ensayo de este tipo que se desarrolló fue el ensayo **Brinell**,⁸⁵ en el que el indentador empleado es esférico y de acero tratado. Este ensayo presenta dos limitaciones, ya que, por un lado depende de la carga (todas las huellas no son geométricamente equivalentes) y por otro, cuando el material es muy duro puede llegar a deformarse el indentador. Para solucionar estas limitaciones se desarrolló el ensayo **Vickers** que es el método que se ha empleado en este trabajo. El indentador es de diamante, que es el mineral más duro, y tiene una geometría de pirámide cuadrada, por lo que la dureza resulta independiente de las cargas, en la **Figura II.5** se muestra una representación esquemática de este tipo de ensayos. El ángulo entre las caras es de 136°, con este ángulo se consigue que los valores de dureza Vickers y Brinell sean iguales en el intervalo de aplicación de ambas técnicas. El valor de microdureza se calcula a partir de la huella que deja el indentador según la **Ec. II.6**:

$$MH = 2 \sin 68^\circ \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad \text{Ec. II.6}$$

donde d representa la diagonal de la huella, y P la carga aplicada, en unidades de fuerza. En algunos casos el valor de microdureza se puede determinar directamente a

partir de la formula, sin embargo en otros casos es aconsejable obtenerlo a partir de la representación gráfica de P frente a d^2 . Esto sucede cuando el material tiene una componente elástica muy importante que hace que la huella se recupere rápidamente, obteniéndose así un valor de microdureza superior al que realmente tiene el material. Otro factor que se debe considerar en este tipo de medidas es el espesor de la película. Este parámetro se tiene tener en cuenta a la hora de elegir la carga aplicada, ya que se necesita un espesor mínimo según la longitud de la huella. Para evitar la influencia de la superficie sobre la que se deposita la muestra y asegurarse que la medida de microdureza es la real, el indentador no puede penetrar más del 10% de la superficie. Según esta geometría, como se muestra en la **Figura II.5** el diamante penetra en la muestra $d/7$, siendo d la longitud de la huella.

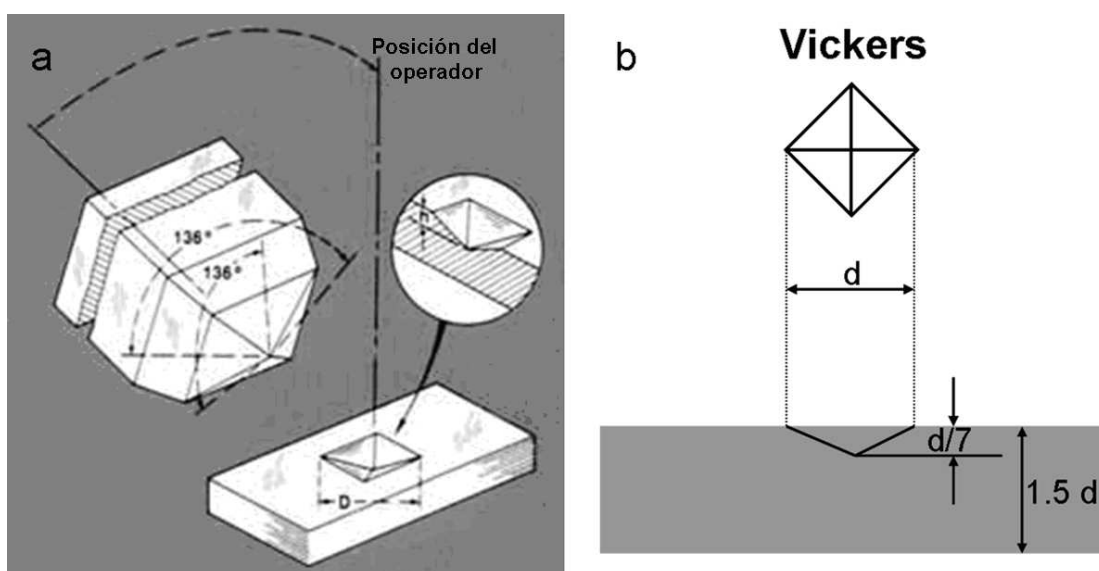


Figura II.5. a) Representación esquemática del ensayo de microdureza Vickers; b) representación de la huella residual que se deja en un ensayo Vickers y el espesor que debe de tener la muestra, d indica la diagonal de la huella.

II.2.1.d. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXS)

En el caso de polímeros semicristalinos la difracción de rayos X tiene interesantes aplicaciones como la determinación de la celdilla unidad, la cristalinidad, obtener información de la región amorfa, de la forma y tamaño de la estructura cristalina, o

sobre la orientación. Sin embargo, las poliolefinas como son materiales semicristalinos y están constituidos por átomos ligeros, presentan difracciones poco intensas.

Esta técnica permite obtener un diagrama de difracción del cual se obtiene la ubicación de los átomos del material en el espacio. La difracción de rayos X se basa en el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción. El haz monocromático de rayos X y de longitud de onda, λ , incide sobre el cristal con un ángulo de incidencia, θ , los planos cristalográficos de la muestra reflejarán los rayos X y producirán interferencia constructiva solo cuando se cumpla la ley de Bragg, dada por la **Ec. II.7**.⁸⁶

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ec. II.7}$$

donde d_{hkl} es el espaciado de los planos cristalográficos hkl; n el número de orden, 2θ el ángulo de difracción, y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

En este trabajo, los ensayos de rayos X realizados son a ángulos altos ($2\theta > 2^\circ$) (WAXS). El dispositivo experimental es el mismo que la difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS), la única diferencia entre ambos es la distancia de la muestra al detector, esta distancia es menor en WAXS. Sin embargo, la información que se obtiene por ambas técnicas sí es distinta y complementaria, en WAXS se obtiene información de la fracción cristalina y la celdilla unidad, mientras que SAXS proporciona información sobre el tamaño y la forma de la estructura cristalina de polímeros.

Para la obtención de los patrones de difracción bidimensionales de WAXS se ha utilizado un dispositivo experimental compuesto por una cámara de colimación puntual acoplada a un generador RIGAKU de ánodo rotatorio de 12 kW de potencia. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la componente $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 0.1542$ nm). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y para la recolección de la intensidad refractada por las muestras se empleó un detector bidimensional ROPER SCIENTIFIC con una resolución de 1300×1340 pixels. Cada pixel mide $48.8 \mu\text{m}$. La distancia entre el detector y la muestra fue fijada en 35 mm.

Para cada patrón de difracción se realizaron 6 acumulaciones de 600 segundos cada una, en total, cada muestra fue irradiada durante 1 hora. Con este ensayo, se pretende determinar el grado de orientación en las películas, a partir de la distribución de intensidad azimutal. Únicamente se ha empleado la reflexión principal del polietileno, la (110), porque las otras reflexiones no estaban bien definidas en todas las muestras.

II.2.2. Técnicas de Caracterización en el Fundido

El estudio en el estado fundido se ha realizado mediante ensayos reológicos. Para ello los materiales fueron prensados en una Prensa de Moldeo por Compresión, Schwabenthan Polystat 200T. Se mantuvieron a 160 °C, bajo presión nominal de 150 bares durante 3 minutos, en el caso del polipropileno se aumento la temperatura a 175 °C. Posteriormente se enfriaron rápidamente (“quenching”) con agua fría. A partir de las láminas prensadas, de un grosor aproximado de 0.5 mm, se obtuvieron probetas en forma de disco sobre las que se realizaron los ensayos reológicos. La caracterización estructural en el estado sólido se realizó directamente sobre las películas delgadas.

Los ensayos han sido realizados tanto en condiciones de viscoelasticidad lineal como no lineal. Las temperaturas accesibles a los ensayos reológicos de manera experimental dependen del material estudiado. El intervalo analizado ha sido el mas amplio permitido en cada situación, en la mayoría de los casos este intervalo ha sido 130 °C -190 °C. En todos los casos las medidas se han llevado a cabo tras un periodo de estabilización de la temperatura, que variaba en función del ensayo realizado. La respuesta viscoelástica se ha obtenido a partir de ensayos reológicos en condiciones de viscoelasticidad lineal, mientras que a partir de la reometría en régimen no lineal se han determinado las propiedades elongacionales.

II.2.2.a. Reología en Régimen Lineal

La respuesta viscoelástica lineal de los materiales ha sido analizada mediante ensayos dinámicos de cizalla a diferentes temperaturas. Se ha empleado un reómetro de torsión de esfuerzo controlado, utilizando como sistema de medida la geometría de

platos paralelos. Este equipo también permite realizar ensayos de flujo y experimentos de fluencia o de “creep”. En la **Figura II.6** se muestra una fotografía del reómetro utilizado y un esquema de la geometría utilizada. La muestra se introduce entre los platos, el elemento superior es móvil y el inferior fijo. El sistema de medida esta situado en el interior de un horno. El control de temperatura del plato se realiza mediante un sistema de convección de aire caliente. Se logra controlar la temperatura en $\pm 0.1^\circ\text{C}$.



Figura II.6. Foto del reómetro de torsión Bohlin CVO y un esquema de la geometría de platos paralelos

Una vez estabilizada la temperatura se realiza el experimento, en el que el elemento superior realiza movimientos oscilatorios de torsión, ejerciendo un esfuerzo de cizalla que varía de forma sinusoidal con una cierta frecuencia angular (ω). El equipo registra el desfase entre la deformación que se ha inducido y la respuesta que ha dado el sistema. Este ángulo de desfase, δ , está comprendido entre 0 y $\pi/2$ que corresponden a la respuesta elástica y viscosa puras, respectivamente. Como se muestra en la **Figura II.7**. La medida se realiza en un intervalo de frecuencias lo más amplio posible que depende tanto del material como de la capacidad de cada equipo. Para asegurar que el ensayo se realiza en el régimen de viscoelasticidad lineal, previamente se llevan a cabo barridos de amplitud de deformación o de esfuerzo de cizalla, a una frecuencia y temperaturas intermedias de los intervalos estudiados. En la

zona de respuesta lineal las funciones viscoelásticas módulos de almacenamiento y de perdidas, G' y G'' , así como el módulo de la viscosidad compleja, $|\eta^*|$, no dependen de la amplitud de deformación o esfuerzo aplicados y la variación de la amplitud de deformación con el esfuerzo aplicado es lineal.

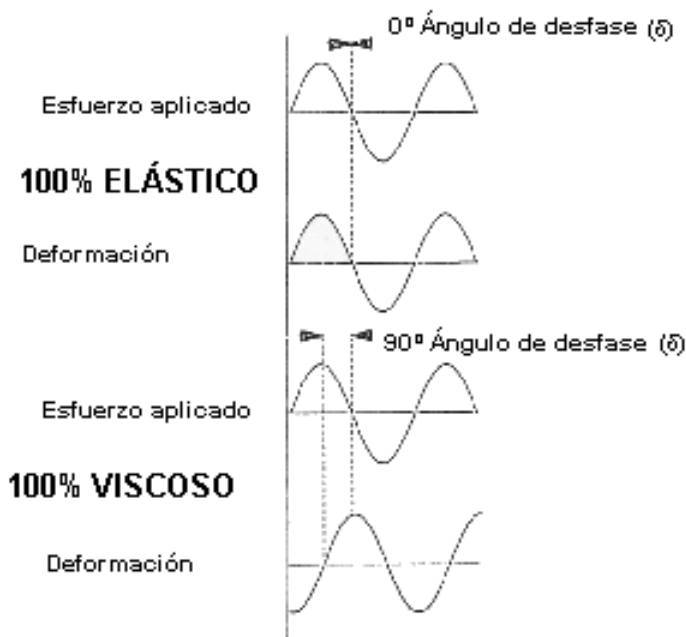


Figura II.7. Esquema onda respuesta-onda aplicada.

El análisis de las medidas reológicas en régimen lineal se realizó empleando las ecuaciones de tipo dinámico que describen la respuesta viscoelástica del material. En este tipo de ensayos oscilatorios, el esfuerzo y la deformación varían periódicamente, normalmente siguiendo una función sinusoidal con una frecuencia (ω) y amplitud dadas (σ_0), como se muestra en la **Ec. II.8**:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. II.8}$$

Si el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta varía también de

forma sinusoidal, pero presenta un ángulo de desfase, δ , con respecto a la deformación, el desfase da una idea de la naturaleza del material. Lo que se mide es el esfuerzo cortante necesario para mantener esta deformación y su variación con la frecuencia. En el caso de un sólido elástico, el esfuerzo cortante será máximo cuando la deformación sea máxima, es decir, cuando $\sin(\omega t)=1$, y por tanto ωt sea un número impar de veces $\pi/2$. Por tanto, la respuesta del material estará en fase con la perturbación aplicada:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. II.9}$$

Si el material es viscoso puro, el esfuerzo cortante será máximo cuando sea máxima la velocidad de deformación, que al ser la derivada de la deformación respecto al tiempo, viene dada por la **Ec. II.10** :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad \text{Ec. II.10}$$

El esfuerzo será por tanto:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) = \sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{Ec. II.11}$$

En estas ecuaciones se puede observar que en el caso de un sólido elástico el esfuerzo cortante esta en fase con la deformación, mientras que para un líquido viscoso existe un desfase de $\pi/2$ radianes. Por lo tanto, un fluido viscoelástico presentara un desfase entre 0 y $\pi/2$, que indicará la relación entre elasticidad y viscosidad, y dependerá de la frecuencia de oscilación. Por ejemplo, a frecuencias muy altas correspondientes a tiempos muy cortos, el material no tiene tiempo de relajarse y su comportamiento se acerca al de un sólido elástico, con ángulo de desfase pequeño. Por el contrario, a frecuencias bajas el material tiene tiempo de relajarse y fluir y por tanto su comportamiento es más viscoso, lo que implica un ángulo de desfase mayor. Si δ es el ángulo de desfase que depende de ω , y se tiene en cuenta que σ_0 es

proporcional a γ_0 , y también depende de ω , σ se puede expresar como:

$$\sigma = G^* \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. II.12}$$

donde G^* es la constante de proporcionalidad entre la amplitudes del esfuerzo y la deformación, y se denomina módulo complejo. Sin embargo, normalmente se utilizan más los módulos de almacenamiento G' y de pérdidas G'' dados por las expresiones:

$$G' = G^* \cos \delta \quad \text{Ec. II.13}$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad \text{Ec. II.14}$$

G' y G'' se relacionan con el esfuerzo cortante mediante la ecuación:

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ec. II.15}$$

Estas funciones presentan la ventaja de tener sentido físico. Así, el módulo de almacenamiento G' , está relacionado con la respuesta σ en fase con γ , y por tanto con la parte de energía que queda almacenada y puede recuperarse. Es decir, es una medida de la elasticidad. El módulo de pérdidas, G'' , indica la parte de σ desfasada $\pi/2$ radianes, respecto a γ , y está relacionado con la energía que se disipa. Es por tanto, una medida del carácter viscoso del material.

El módulo complejo G^* se puede expresar en función de G' y G'' como sigue:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Ec. II.16}$$

Análogamente, se define la viscosidad compleja en función de la viscosidad dinámica, η' , y la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad \text{Ec. II.17}$$

Estas funciones dan también una idea del carácter viscoso y elástico del material, y al igual que G' y G'' dependen de la frecuencia. Las componentes de G^* y η^* están relacionados entre sí de la siguiente forma:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Ec. II.18}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{Ec. II.19}$$

La componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , es una magnitud de gran interés ya que es muy sensible a la morfología del sistema y permite observar diferencias, que en el módulo elástico podrían pasar desapercibidas.

Los ensayos de cizalla se han llevado a cabo mediante un reómetro de torsión dinámica Bohlin modelo CVO de esfuerzo controlado. Se han realizado barridos de frecuencia en un intervalo de 10^{-3} - 10^2 rad·s⁻¹ y para cada material se han realizado distintos ensayos variando la temperatura. En general, el intervalo de estudio está comprendido entre 130 - 190 °C (175 – 205 °C en el caso de el polipropileno, ya que su temperatura de fusión es 160° y 145 – 190 °C para los copolímeros de etileno-polipropileno). Cuando el ensayo se realiza en el régimen lineal se trata de un ensayo no destructivo, ya que las perturbaciones que sufre el material son muy pequeñas. Los datos obtenidos a las diferentes temperaturas se desplazan a una temperatura de referencia empleando el Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (TTSP), este procedimiento se detallará en el **capítulo IV**.

En este tipo de ensayos se mantiene la deformación alrededor del 10% o inferior, para realizar las medidas dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal. En este intervalo las funciones viscoelásticas, módulos dinámicos o viscosidad son independientes tanto de la amplitud de deformación o esfuerzo aplicados y la variación de la amplitud de deformación con el esfuerzo aplicado es lineal; es decir, la estructura del material no está viéndose afectada. A estas deformaciones todos los materiales estudiados se encuentran en este intervalo, aunque previo a estas medidas se realizaron barridos de amplitud de deformación a una frecuencia dada, que vaya a estar incluida en el posterior intervalo de frecuencias, (generalmente a $\omega = 1$ Hz) para

determinar el intervalo de viscoelasticidad lineal en cada caso, como se observa en la **Figura II.8** para uno de los materiales.

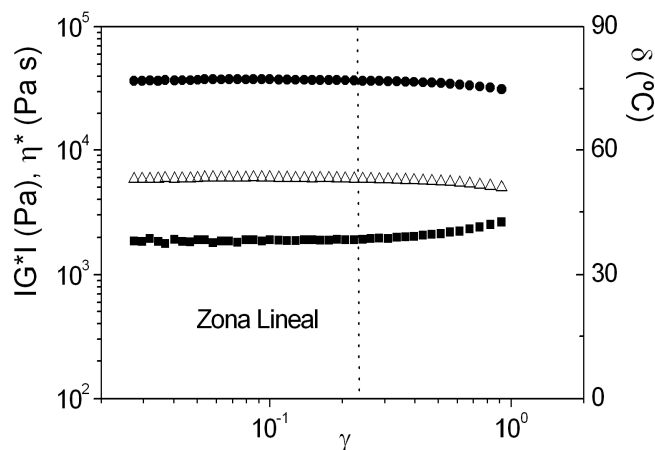


Figura II.8. Barrido de deformación en una de las muestras estudiadas, LDPE1 a 130 °C y una frecuencia de 1 Hz. Los símbolos representan algunas de las magnitudes viscoelásticas: δ (■); $|G^*|$ (●) y $|\eta^*|$. Se puede apreciar como se produce una variación en las propiedades viscoelásticas al aumentar la deformación. En este caso concreto y a esta temperatura, la muestra permite alcanzar deformaciones por encima del 20 %.

Tanto los experimentos en los que se aplica una historia mecánica a las muestras en el estado fundido, como en los que se estudia de cristalización inducida por flujo (CIF), también se han realizado con el reómetro de torsión. Los protocolos experimentales que se siguen en esos casos están descritos sus respectivas secciones (**secciones VI.2 y VI.3.1**).

II.2.2.b. Reología en Régimen no Lineal: Medidas Elongacionales

Cuando las deformaciones o las velocidades de deformación a las que es sometido el polímero superan un cierto límite, el comportamiento del sistema se desvía del descrito por la teoría de viscoelasticidad lineal, y la variedad de comportamientos se multiplica enormemente. La respuesta del polímero a una perturbación ya no depende únicamente del tiempo (o de la frecuencia), sino también de la magnitud de la perturbación. El sistema se encuentra en el régimen no lineal donde las ecuaciones

constitutivas de la viscoelasticidad lineal ya no son aplicables y es necesario considerar modelos más complejos.

Para realizar las medidas elongacionales, se ha utilizado un reómetro de extrusión capilar modelo CEASt Rheoscope 1000, que se muestra en la **Figura II.9** junto con un esquema del sistema de extrusión capilar.

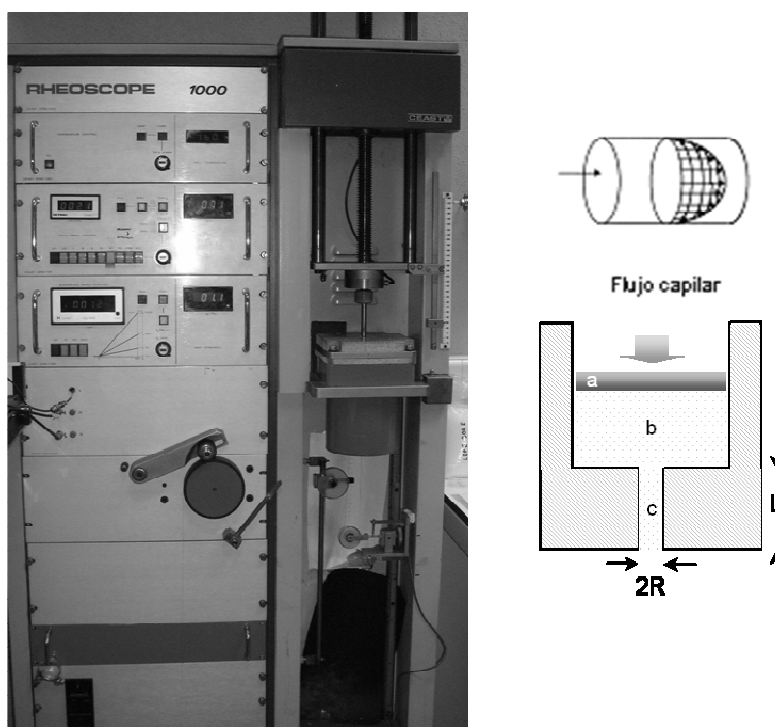


Figura II.9. a) Fotografía del reómetro de extrusión capilar CEASt Rheoscope 1000; b) Sección de un sistema de extrusión capilar, con simetría cilíndrica: (a) pistón, (b) tobera y (c) capilar

El material se deposita en la tobera (b), que se encuentra a la temperatura seleccionada. Se elige la velocidad a la que se va a extruir el material, v_0 , controlando la velocidad de bajada del pistón (a). Se debe seleccionar una velocidad de extrusión en la que aún no haya aparecido ningún tipo de distorsión en el material. Cuando sale del capilar (c) el filamento extruido, éste se pasa entre dos ruedas, como se indica en el esquema (**Figura II.10**) y luego se hila, aumentando la velocidad del rotor hasta que se produce la ruptura de la fibra. Se mide cuanto se puede estirar la fibra, velocidad de estirado v_1 , y la fuerza que soporta el material, F .

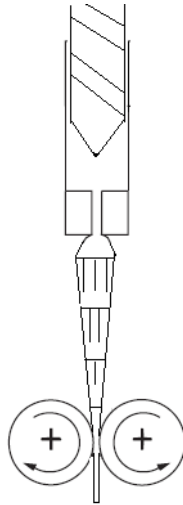


Figura II.10. Esquema del sistema de hilado.

Desde que el filamento sale del capilar hasta que se produce su ruptura está en contacto con el ambiente, no se encuentra termostatizado. Bajo estas condiciones se asume que el enfriamiento que sufre el polímero durante el proceso de hilado es pequeño, por lo que se considera que el material se está elongando en condiciones cuasi-isotermas. En primer lugar, se ha hecho un estudio elongacional en una de las matrices, LLDPE3, variando la velocidad de extrusión, temperatura y geometría del capilar, como se detallará en la **sección VI.1.1**. Posteriormente se han elegido las condiciones experimentales óptimas para el estudio del resto de los materiales. A partir de estas medidas se obtiene la fuerza de tensión, F , y la velocidad del rotor, v_1 . A partir de las cuales se puede calcular el esfuerzo elongacional, empleando la siguiente expresión, **Ec. II.20**:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} \cdot V \quad \text{Ec. II.20}$$

donde A_0 es la sección circular del capilar ($A_0 = \pi \cdot R_c^2$) y V es la relación de estirado ($V = v_1/v_0$).

Los experimentos de cristalización inducida por flujo (CIF), se han realizado con este mismo equipo. En este caso, no se emplea el sistema de hilado de fibras, únicamente se extruye el material a la temperatura seleccionada. Los detalles de estos experimentos están descritos en la **sección VI.3.1**.

Capítulo III: Microestructura y Propiedades del Estado Sólido en las mezclas LLDPE/LDPE

III. Microestructura y Propiedades del Estado Sólido en las mezclas LLDPE/LDPE

La mayoría de las aplicaciones de los materiales poliméricos tiene lugar en el estado sólido, por eso en este primer capítulo de resultados se van a analizar estas propiedades y evaluar si existen diferencias entre los distintos tipos de muestras. Las técnicas que se han empleado son tanto medidas de flujo de calor como la calorimetría diferencial de barrido (DSC); de resistencia mecánica en volumen, como el análisis dinámico mecánico (DMA); de resistencia mecánica al impacto y al rasgado; y de resistencia mecánica en superficie, a través de la microdureza. Igualmente se han utilizado difracción de rayos X a ángulo alto (WAXD) y propiedades ópticas.

Las propiedades térmicas y la microestructura de los copolímeros de etileno/ α -olefina han sido ampliamente estudiadas.⁸⁷⁻⁹⁶ Es habitual observar la existencia de más de un pico de fusión, comportamiento que ha sido extensamente estudiado y sigue siendo objeto de gran interés.⁹⁷ En general este fenómeno se ha asociado a: (1) la presencia de una o más formas cristalinas (polimorfismo); (2) la presencia de diferentes morfologías (espesor lamellar, distribución, perfección o estabilidad), (3) procesos de recristalización, (4) envejecimiento físico o relajación de la fase amorfa rígida, (5) presencia de diferentes especies con distinta arquitectura

molecular (peso molecular, distribución de comonomero, etc.). En ocasiones, estos mecanismos pueden cooperar, dando lugar a una complejidad aún mayor. En cualquier caso, no se ha llegado a un consenso acerca del origen de estos fenómenos. Por ello, el origen de los múltiples picos de fusión, para una muestra en particular o para un procedimiento de preparación, ha de ser determinado para cada muestra de polímero en concreto, ya que puede obedecer a distintas causas. Las distintas opciones son claras, pero es necesario un examen exhaustivo de los termogramas. La caracterización molecular también será fundamental.⁸⁷

En el caso de los copolímeros de etileno/ α -olefina, y en particular de los obtenidos mediante catalizadores Ziegler-Natta, la existencia de varios picos en la endoterma de fusión viene acompañada por una gran heterogeneidad a nivel molecular. Estos polímeros suelen presentar una distribución de comonomero extremadamente ancha, en la que el número de ramificaciones por molécula crece al disminuir la longitud de la molécula. Además, las endotermas de fusión presentan picos a baja temperatura que se asocian con la fusión de pequeños cristales compuestos por las especies de bajo peso molecular más ramificadas. Las endotermas a alta temperatura estarían asociadas a la fusión de los cristales más grandes, compuestos por las moléculas menos ramificadas y de mayor peso molecular.⁸⁸

En el lado opuesto se encuentran los polímeros homogéneos obtenidos mediante catalizadores de centro activo único, que dan usualmente endotermas de fusión unimodales y estrechas, ligadas directamente a una arquitectura molecular más controlada (distribución de secuencias cristalizables estrecha). Esto es así principalmente en muestras obtenidas en laboratorio mediante catálisis homogénea.⁹⁸⁻¹⁰¹ Otros polímeros obtenidos comercialmente mediante catalizadores de centro activo único soportados, o de densidad extremadamente baja, presentan sin embargo endotermas más complejas, posiblemente debidas a heterogeneidades intramoleculares.^{102,103}

El estudio de las mezclas debe contemplar, además de la posible heterogeneidad estructural de cada uno de los componentes que forman la mezcla, la afinidad que se puede producir (miscibilidad), o no (segregación) de los componentes. La literatura existente sobre este tema es también vasta, y es complicado llegar a conclusiones, a no ser que se estudien los casos concretos, puesto que, de nuevo los

resultados experimentales dependen no solamente de las condiciones a las que se llevan a cabo las mezclas, sino también de la arquitectura molecular de los componentes.

En la bibliografía, acerca de las mezclas de poliolefinas y su miscibilidad o no, se pueden encontrar casos de mezclas miscibles, parcialmente miscibles o inmiscibles.¹⁰⁴ Para las mezclas de LLDPE/LDPE muchos autores encuentran que se produce una separación de fases,^{18,24,105} en la que influyen factores como peso molecular, comonomero, y grado de ramificación como factores importantes para determinar la miscibilidad.^{17,24} Dentro de este tipo de mezclas, para las formadas por LLDPE, obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta y LDPE se obtienen dos picos de fusión en todas las composiciones, lo que está indicando que existe separación de fases en el estado sólido. Sin embargo, si los picos de fusión de ambos componentes disminuyen ligeramente respecto a los puros, la depresión del pico de fusión del LLDPE a más alta temperatura podría ser debido a un fenómeno de cocrystalización, de las especies más lineales del LLDPE con las moléculas de LDPE.^{24,47} Otros autores, en este mismo tipo de mezclas, han encontrado picos múltiples que sugieren tres poblaciones de cristales diferentes. En particular, la aparición de un pico intermedio en la mezcla entre los correspondientes a los polímeros puros sugiere una interacción entre los componentes de la mezcla, pero sin llegar a la total miscibilidad.³⁴

Para las mezclas con LLDPE obtenido por catálisis metalocénica con LDPE, algunos autores como Liu y col.,⁵⁴ encuentran dos picos, lo que sugiere una microestructura segregada. Sin embargo, Niaounakis y col.¹⁰⁶ llegan a una conclusión totalmente opuesta cuando estudian el mismo tipo de mezclas, ya que en su caso aseguran la existencia de miscibilidad completa entre los dos componentes. Otros estudios van más allá y señalan hacia el tipo de comonomero como responsable de la miscibilidad o no. Fang y col.¹⁰⁷ han encontrado que el aumento de la longitud del comonomero es un factor fundamental en la miscibilidad de este tipo de mezclas, ya que un mLLDPE que tiene como comonomero 1-hexeno es inmisible con LDPE, mientras que un mLLDPE con un comonomero de 1-octeno es miscible con LDPE en el estado sólido. La opinión de que las mezclas mLLDPE(1-octeno)/LDPE son miscibles, también es compartida por Hussein y col.¹⁰⁸ Sin embargo, estos mismos autores también sugieren cierta interacción entre los componentes de las mezclas

mLLDPE/LDPE cuando el comonómero es 1-hexeno.³³ En el caso de que el LLDPE tenga un alto contenido en ramificaciones encuentran un sistema “casi miscible”, mientras que si el contenido de ramificaciones es bajo el sistema es parcialmente miscible.

III.1. Propiedades Térmicas

El estudio del comportamiento de mezclas de polímeros es muy complejo, sobre todo en el caso de las poliolefinas. Los materiales que se han utilizado para llevar a cabo este estudio son materiales comerciales que poseen una estructura heterogénea, tanto inter como intramolecular en general, lo que va a generar termogramas más complejos y difíciles de analizar. Los termogramas que se muestran a continuación, salvo que se indique expresamente lo contrario, representan la segunda fusión. Se ha realizado así para que todas las muestras tengan el mismo tratamiento térmico y evitar así los efectos del procesado y/o el envejecimiento que sufren las películas a temperatura ambiente,^{94,109-111} y se han realizado siguiendo la rutina descrita en la **sección II.2.1.a**.

III.1.1. Propiedades Térmicas de los Polímeros Puros

Para empezar se van a analizar los LLDPE, que son los polímeros que actúan como componente mayoritario en las mezclas de este estudio. Los dos principales tipos de LLDPE son los obtenidos mediante catalizadores tipo Ziegler-Natta y los metalocénicos. Como representante de los LLDPE metalocénicos se ha analizado el LLDPE1 y como Ziegler-Natta el LLDPE3.

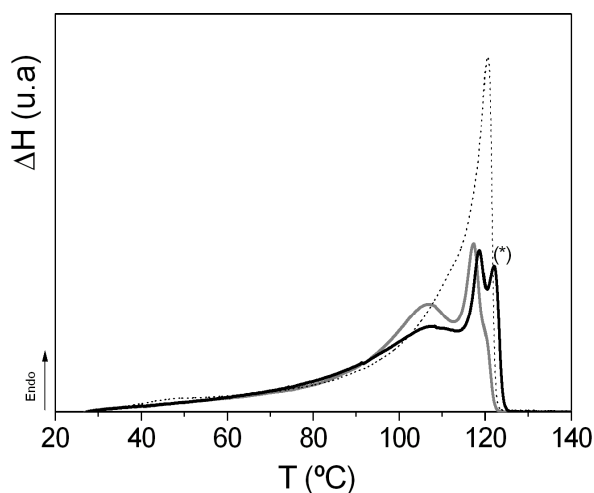


Figura III.1. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes a los polímeros LLDPE puros: LLDPE1, línea gris; LLDPE3, línea negra. La línea discontinua es un polímero homogéneo de igual densidad.^{98,101} Las curvas están registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En la **Figura III.1** está representada la segunda fusión de las muestras puras de LLDPE (LLDPE1 y LLDPE3) a partir de granza. Ambos materiales tienen pesos moleculares similares y aproximadamente la misma densidad, lo que indica que el contenido de comonomero, en promedio, es similar en ambos casos. Las diferencias que existen entre ambos son debidas a la distribución del comonomero. Si se comparan las endotermas de fusión con las obtenidas en un copolímero homogéneo sintetizado en laboratorio,^{98,101} se aprecian claras diferencias en ambos casos. Como es de esperar, la endoterma de fusión de la muestra LLDPE3 es muy compleja y se caracteriza por una estructura bimodal a alta temperatura, y una endoterma más ancha a baja temperatura. Los procesos de cristalización y fusión en este tipo de materiales son muy complejos, y ello es debido a que las muestras de tipo Ziegler-Natta son muy heterogéneas a nivel molecular, dada la distribución extremadamente ancha de ramificaciones de cadena corta debidas al comonomero. Como consecuencia, el espesor y perfección de los cristales diferirá considerablemente dependiendo de las especies involucradas, generando una morfología semicristalina inhomogénea. Existen trabajos en los que se ha estudiado la distribución de las secuencias etilénicas (cristalizables) mediante ¹³C-RMN, y concluyen que en el caso de las muestras de este

tipo la distribución de las ramificaciones no es al azar.¹¹²⁻¹¹⁵ Estas mismas conclusiones se extraen de los resultados obtenidos en experimentos de CRYSTAF/TREF.^{88,116} Por tanto, se trataría de un material muy heterogéneo desde el punto de vista molecular, y con una microestructura también variada. Schouterden y col.⁸⁸ proponen el esquema que se muestra en la **Figura III.2** asociando la endoterma a baja temperatura con la fusión de cristales de pequeño tamaño formados por la fracción de moléculas de peso molecular más bajo y más ramificadas. Mientras que el doble pico a alta temperatura refleja la fusión de cristales lamelares que difieren en tamaño y perfección como resultado de la distribución heterogénea de comonómero en la fracción de mayor peso molecular. En el caso del LLDPE3 sucede una situación totalmente análoga.

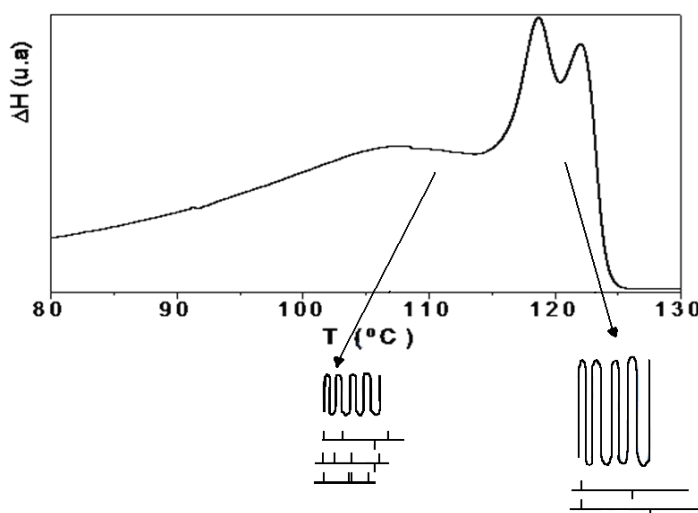


Figura III.2. Representación de un termograma típico para un material LLDPE obtenido por catálisis Ziegler-Natta y su asignación de los distintos picos en función de la estructura molecular de las especies involucradas y la morfología de los cristales de los que forman parte las mismas.

La asignación de los distintos picos del termograma tiene su base en la ecuación de Thomson y Gibbs (**Ec. III.1**) mediante la cual se establece una relación entre la temperatura de fusión y el espesor lamelar de un material mediante la siguiente expresión termodinámica:

$$\ell = \frac{2\sigma_e}{\left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right) \Delta H_m^0 \rho} \quad \text{Ec. III.1}$$

donde T_m y T_m^0 representan la temperatura de fusión y la temperatura de fusión en equilibrio, σ_e es el valor de la energía de la superficie de plegado, ρ la densidad del cristal, ℓ es el espesor lamelar y ΔH_m^0 representa la entalpía de fusión del cristal de tamaño infinito. Como se deduce de la **Ec. III.1**, a menor temperatura de fusión, menor espesor lamelar.

Es especialmente interesante el pico de fusión a más alta temperatura ($T = 122.1 \pm 0.1$ °C), ya que no está presente en el polímero de metaloceno LLDPE1, y que reflejaría la existencia en el polímero LLDPE3 de especies con bajos contenidos en ramificación o comonómero. En el caso del polímero LLDPE1, si bien la endoterma de fusión no presenta la forma unimodal característica de los copolímeros homogéneos, hay que destacar la menor heterogeneidad que en el caso del polímero LLDPE3. La aparición de endotermas de fusión a baja temperatura en polímeros de centro activo único no es extraña, sobre todo en polímeros de origen comercial obtenidos mediante catalizadores soportados. Por otro lado, hay que tener en cuenta que el proceso de fusión que se estudia mediante calorimetría es un proceso dinámico que puede estar reflejando mecanismos inducidos por el propio experimento: un aumento de temperatura puede conferir cierta movilidad a cadenas hasta el momento impedidas, que pueden dar lugar a su vez a fenómenos de reorganización y cristalización sobre estructuras previamente formadas. De hecho, en la literatura la existencia de picos múltiples en los termogramas se suele asociar también a este tipo de procesos de fusión-recristalización-fusión, y que han sido observados en todo tipo de materiales poliméricos semicristalinos más rígidos que el polietileno.¹¹⁷⁻¹²² Obviamente este tipo de procesos ha de verse muy afectado tanto por la historia previa (condiciones de cristalización) como por las variables del experimento (velocidad de calentamiento). Para evaluar si en este caso se está produciendo un fenómeno de recristalización, se ha analizado para el caso del LLDPE1, como afectan diferentes velocidades de calentamiento al termograma. En la **Figura III.3** se puede apreciar que apenas existen diferencias entre las tres velocidades de calentamiento empleadas, por

lo que o bien no se está produciendo el proceso de recristalización, o se trata de un proceso extremadamente rápido. Este proceso depende de la movilidad del polímero implicado, el polietileno es muy flexible y por tanto, su movilidad es alta, por lo que sería posible que no se pudiera evitar este proceso. Sin embargo, si esto fuera cierto, en todos los polietilenos existiría un pico asociado a este fenómeno inevitable, independientemente de la homogeneidad molecular. No obstante, la homogeneidad molecular contrastada genera termogramas unimodales y relativamente estrechos tal y como se observa en la **Figura III.1**.^{98,101} Esto no es así en las muestras estudiadas, por lo que se podría descartar el fenómeno de la recristalización en las muestras bajo estudio. Por lo tanto, el pico a baja temperatura presente en el LLDPE1 se podría explicar si se considera una cierta heterogeneidad molecular, si bien menor que en caso del copolímero de Ziegler-Natta LLDPE3.

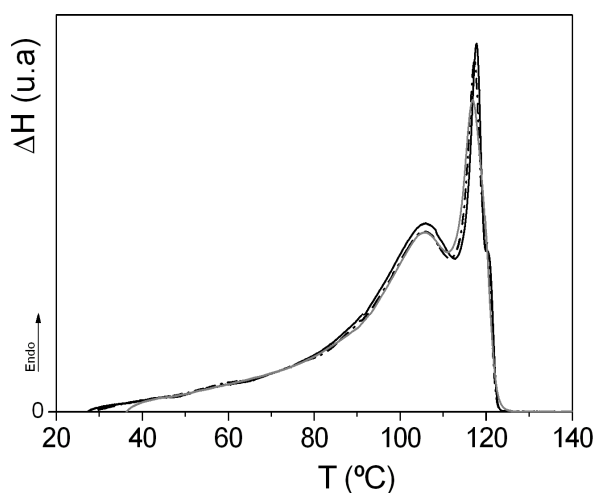


Figura III.3. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes al LLDPE1 a diferentes velocidades de calentamiento: a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (línea negra); 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (línea discontinua); 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (línea gris).

A pesar de que los polímeros obtenidos mediante catalizadores metallocénicos se caracterizan precisamente por su homogeneidad molecular,^{123,124} en la bibliografía se describen sistemas más heterogéneos, principalmente en polímeros obtenidos a partir de catalizadores metallocénicos soportados. El uso de este tipo de catalizadores

es muy frecuente a nivel industrial, y dependiendo de las condiciones de polimerización, en algunos casos se logran materiales homogéneos; en otros, materiales con una distribución de pesos moleculares ancha;¹⁰² e incluso también se han descrito polímeros obtenidos mediante catalizadores metallocenos soportados con una distribución de pesos moleculares estrecha y con una distribución de ramificaciones heterogénea.¹⁰³ En todos los casos, la heterogeneidad que presentan estos materiales se asocia a la presencia de dos o más sitios activos sobre la superficie del soporte.

En el caso de la muestra LLDPE1 se desconoce el tipo de catalizar empleado, por lo que afirmar que se ha sintetizado a partir de un catalizador soportado, no deja de ser una hipótesis probable. Sin embargo, los resultados obtenidos por CRYSTAF (fraccionamiento por análisis de la temperatura de cristalización) corroboran esta hipótesis. Esta técnica está basada en la cristalización en continuo de las cadenas de polímero en un medio diluido. La concentración de cadenas de polímero en la disolución se mide como una función de sus temperaturas de cristalización. Esto genera un perfil acumulativo, por lo que la derivada del mismo representa la distribución de la capacidad de cristalizar de las distintas cadenas de la muestra y por tanto de la distribución del contenido de comonómero. En la **Figura III.4** se muestran los resultados obtenidos mediante CRYSTAF para las dos muestras de LLDPE.

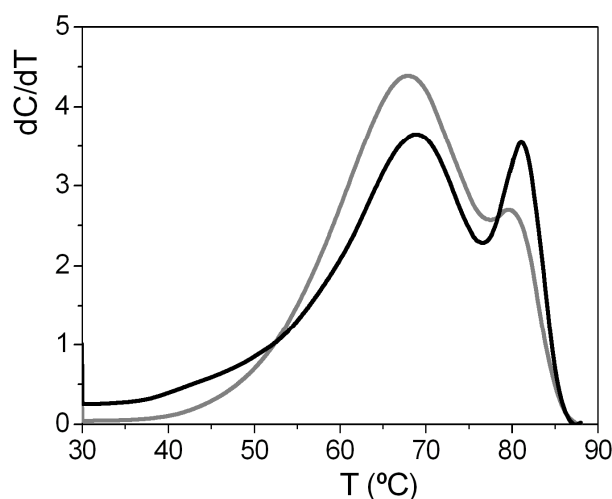


Figura III.4. Perfiles de CRYSTAF correspondientes a los polímeros LLDPE puros: LLDPE1, línea gris; LLDPE3, línea negra.

Cada pico en el diagrama se puede asociar a una población de cristales. Tal y como se ha observado en los termogramas de DSC, el LLDPE1 de origen metalocénico no es tan homogéneo como cabría esperar, ya que la distribución es ancha e incluso se puede apreciar un pequeño hombro en la zona de altas temperaturas. Sin embargo, contrasta con la clara bimodalidad que exhibe el LLDPE3. De las dos poblaciones de cristales principales que se observan; la que aparece a mayor temperatura ($\sim 81\text{ }^{\circ}\text{C}$), se correspondería con una fracción lineal; mientras que segunda es la que representa a un material con ramificaciones de cadena corta. A partir de estos perfiles se puede obtener una medida de la anchura de la distribución del comonomero (σ). La anchura de la distribución es menor en el LLDPE1 ($\sigma = 9.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) que en el LLDPE3 ($\sigma = 13.4\text{ }^{\circ}\text{C}$), aunque σ en el caso del LLDPE1 es demasiado elevada para asumir que este material posea una distribución de SCB homogénea. Resultados experimentales obtenidos en nuestro grupo de investigación estiman distribuciones de comonomero mucho más estrechas ($\sigma = 2\text{-}4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en materiales obtenidos mediante catalizadores de centro activo único homogéneos.⁹⁸⁻¹⁰⁰

A continuación, se van a analizar los polímeros LDPE, que actúan como componente minoritario en la mezclas. En la **Figura III.5** se representan los termogramas de la segunda fusión obtenidos para los cinco tipos de LDPE presentes en este estudio. Todos los materiales presentan un único pico ancho, como corresponde a especies altamente ramificadas y heterogéneas. La temperatura de fusión de los LDPE es menor que la de los LLDPE, debido a que el gran número de ramificaciones característico de estos materiales dificultan el crecimiento de la lamela obteniéndose cristales más pequeños y con menor temperatura de fusión.

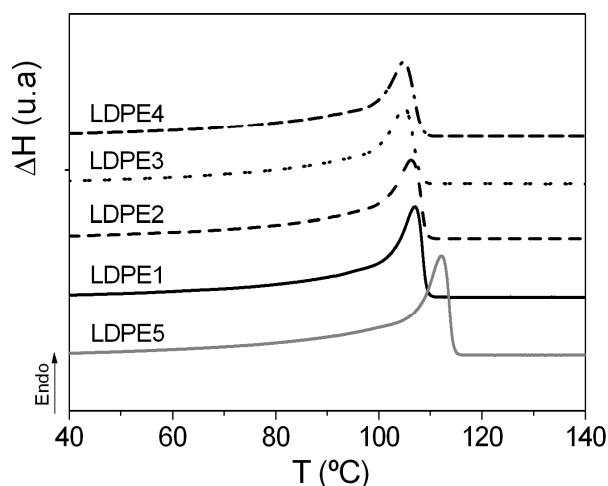


Figura III.5. Termogramas de calentamiento (segunda fusión) correspondientes a los polímeros LDPE puros: LDPE de autoclave (LDPE1 a LDPE4), líneas negras; LDPE tubular (LDPE5), línea gris. Las curvas están registradas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Dentro del grupo de los polímeros LDPE es la muestra LDPE5, la que se destaca del comportamiento seguido por el resto. El máximo del pico de fusión ($T = 112.2 \pm 0.1$ °C) se desplaza a una temperatura mayor (más de 5 °C), intermedia entre las temperaturas de fusión características de los LDPE y los LLDPE estudiados. Esto puede deberse a que posee una arquitectura molecular distinta, siendo ésta más homogénea que la que presentan los LDPE de autoclave. No obstante, el LDPE5 sigue siendo un polímero que posee un gran número de ramificaciones de distinto tipo, motivo por el cual también se aleja del comportamiento observado en las muestras LLDPE y no llega a alcanzar las temperaturas de fusión características de esos materiales. Dentro de este grupo de materiales, la variación observada en las temperaturas de fusión es muy ligera, de únicamente 2 °C de diferencia (desde LDPE1 con $T = 107.0 \pm 0.1$ °C hasta LDPE4 con $T = 104.8 \pm 0.1$ °C). Al aumentar la complejidad del material, menor índice de fluidez, también aumenta ligeramente la temperatura de fusión del mismo. Estas diferencias se deben probablemente a la variación de peso molecular entre los cuatro materiales. Los datos obtenidos a partir de los termogramas para los polímeros puros, se encuentran recogidos en la

Tabla III.1. En la **sección II.2.1.a** se describe como se han obtenido las variables que aparecen en todas las tablas.

Tabla III.1. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y cristalización mediante calorimetría diferencial de barrido para los polímeros puros a partir de granza.

Polímero	$\alpha_{2Fusión}$	$T_{m2Fusión} (°C)$	$T_c (°C)$
LLDPE			
LLDPE1	0.43 ± 0.01	118.6 ± 0.1 122.1 ± 0.1	104.8 ± 0.1
LLDPE3	0.44 ± 0.01	117.5 ± 0.1	105.3 ± 0.1
LDPE			
LDPE1	0.40 ± 0.01	107.0 ± 0.1	94.9 ± 0.1
LDPE2	0.40 ± 0.01	106.3 ± 0.1	93.3 ± 0.1
LDPE3	0.39 ± 0.01	105.0 ± 0.1	92.4 ± 0.1
LDPE4	0.38 ± 0.01	104.8 ± 0.1	91.8 ± 0.1
LDPE5	0.46 ± 0.01	112.2 ± 0.1	98.9 ± 0.1

III.1.2. Propiedades Térmicas de las Mezclas LLDPE/LDPE

Una vez analizados los polímeros puros, se van a estudiar las mezclas del LLDPE/LDPE al 15%. En la literatura existen innumerables ejemplos de este tipo de sistemas. Básicamente, todos los estudios realizados consideran que una mezcla es miscible en el estado sólido si aparece un único pico en el termograma y a una temperatura intermedia entre las temperaturas de fusión características de los materiales puros, y que sería indicativo de un proceso de cocrystalización de las especies involucradas en la mezcla. Por el contrario, si en el termograma aparecen dos picos, conservando cada uno su identidad, se dice que existe una segregación de

fases y cada una cristaliza de forma independiente. Sin embargo, en este tipo de sistemas tan heterogéneos muchas veces no es tan claro definir lo que está pasando. Cuando los dos materiales presentan temperaturas de fusión próximas y sus endotermas son complejas, una contribución puede esconder a la otra y dar la sensación de que existe un único pico cuando realmente lo más probable es que haya dos. En la **Figura III.6** se pueden apreciar los resultados experimentales obtenidos para el segundo barrido en todas las muestras consideradas.

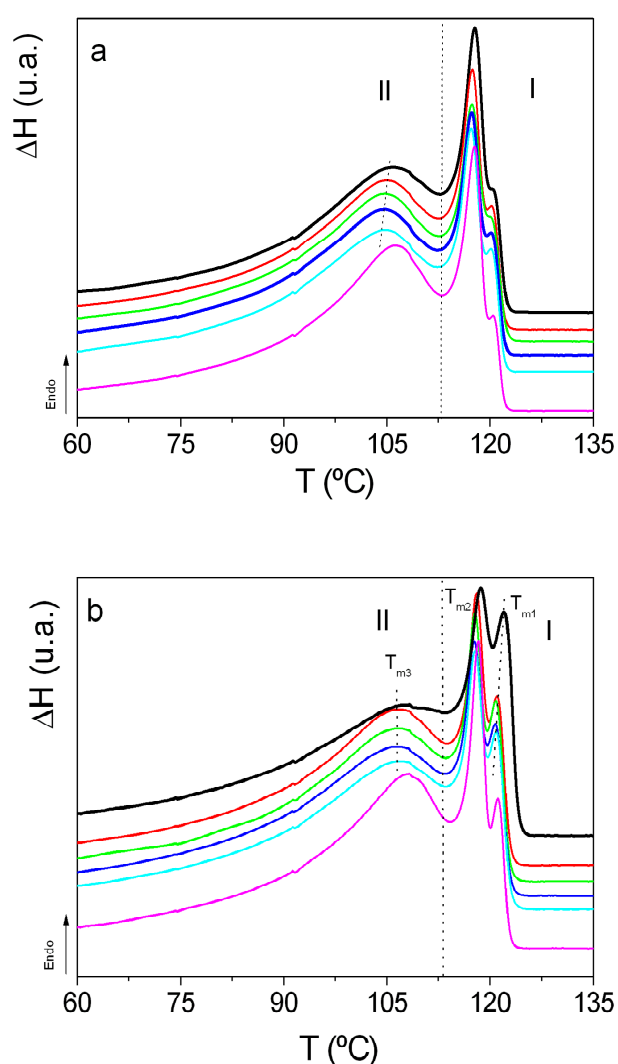


Figura III.6. Termogramas de calentamiento para la mezclas LLDPE1/LDPE al 15% (velocidad de calentamiento de 10 °C/min); b) Termogramas de calentamiento para la mezclas LLDPE3/LDPE al 15% (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). Mezclas de las distintas matrices (LLDPE1 y LLDPE3) con los polímeros LDPE1 a LDPE5 de arriba abajo en ambas figuras.

En el caso de las mezclas LLDPE1/LDPE al 15%, **Figura III.6.a**, las diferencias observadas entre todas ellas no son muy acusadas (excepto el caso de la mezcla con la muestra LDPE5), produciéndose un descenso similar en la altura y en la posición del pico principal de fusión (zona I) en todos los casos en la zona de alta temperatura. La endoterma a baja temperatura (zona II) sufre una variación sistemática, modulada al parecer por la fase dispersa LDPE, lo que indica claramente la independencia de los dos componentes en la mezcla. Esta variación no es tan clara en la serie LLDPE3/LDPE. Más interesante en este caso es la variación en las temperaturas de fusión que se produce a mayor temperatura (zona I) en la serie (**Figura III.6.b**). La depresión en los valores de T_{m1} y T_{m2} a elevada temperatura en las mezclas indica una estructura cristalina con secuencias etilénicas cristalizables más cortas, y un cierto grado de afinidad entre los componentes de la mezcla en el estado sólido, y más aún si se tiene en cuenta que el pico a baja temperatura (zona II) prácticamente permanece en la misma posición, independientemente del tipo de fase dispersa (contrariamente a lo que ocurre en la serie LLDPE1/LDPE). Los valores en la **Tabla V.2** claramente ilustran estos fenómenos.

Adicionalmente, en este caso se sigue manteniendo de forma muy llamativa la estructura de doble pico en la zona de alta temperatura, pero el máximo localizado a menor temperatura (T_{m2}) cobra en las mezclas más importancia, en cuanto a intensidad se refiere, que el localizado a temperaturas más altas (T_{m1}). Hay que indicar que la estructura de doble pico también se encuentra en las mezclas LLDPE1/LDPE, aunque mucho menos acusada, y sea posiblemente debida a la historia mecánica sufrida por las mezclas durante la producción de las películas, que no desaparece en la primera fusión al realizar los experimentos sobre las mismas. También es llamativa la distinta tendencia observada en la relación de alturas entre los picos observados a alta temperatura (definida por el parámetro h_p en la **Tabla III.2**), dependiendo de la matriz involucrada en las mezclas. Mientras que cuando la matriz del sistema es el material LLDPE1 se produce en general una ligera disminución en la relación entre picos (entre el 10 - 15 %, exceptuando la mezcla con LDPE5), cuando la matriz es el material LLDPE3 se invierte la tendencia, produciéndose un aumento considerable de hasta el 50%. Además se observa una variación sistemática en esta relación de forma que disminuye según aumenta el índice de fluidez de la fase dispersa (LDPE1 a LDPE4, en este orden), con la única excepción de la mezcla con la muestra LDPE5,

que es la que mayor diferencia entre picos presenta. Para apreciar mejor estas diferencias, en la **Figura III.7** se encuentran ampliados los termogramas para los dos tipos de muestras.

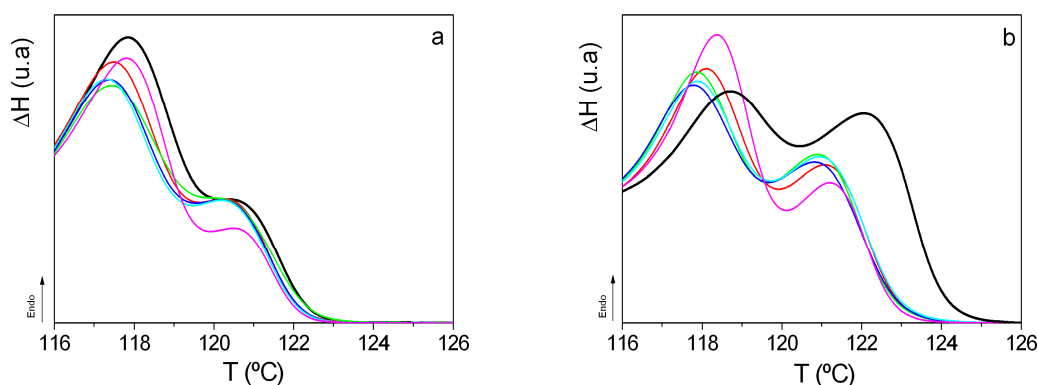


Figura III.7. Ampliación de los termogramas de calentamiento para las mezclas de la **Figura III.6** (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). a) mezclas LLDPE1/LDPE al 15%; b) mezclas LLDPE3/LDPE al 15%.

En resumen, las pequeñas variaciones observadas en los termogramas de la serie LLDPE1/LDPEs sugieren una casi inapreciable interacción entre los componentes, y por tanto un sistema segregado. Este sistema se comporta como el encontrado por Fang y col.¹⁰⁷ cuando el comonomero es 1-hexeno, o como el encontrado por Liu et col.,⁵⁴ en este caso cuando el comonomero es 1-buteno. En ambos casos el LLDPE es de origen metalocénico. En el caso de la serie LLDPE3/LDPEs parece existir una mayor interacción entre ambos componentes aunque se sigue manteniendo la identidad de los componentes puros. En estas mezclas juegan un papel principal aquellas especies que funden a más alta temperatura, y, por tanto tienen una estructura molecular menos ramificada. Además esta interacción es distinta en función de la fase dispersa de que se trate. Al parecer, a juzgar por la variación observada en el parámetro h_p en caso de las mezclas con autoclave (LDPE1 a LDPE4), esta interacción es menos importante al aumentar el índice de fluidez de la fase dispersa. La excepción del material LDPE5 puede deberse a la distinta arquitectura molecular de este material, que se obtiene mediante un proceso de síntesis diferente. Este comportamiento podría ser equivalente al que en la

literatura viene a llamarse miscibilidad parcial.^{30,34,108,125} Por otro lado, se ha obtenido la cristalinidad de los distintos materiales y mezclas de los resultados en las figuras anteriores, y éstas se detallan en la **Tabla III.2** y **Tabla III.3**.

Tabla III.2. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y relación de picos mediante calorimetría diferencial de barrido para las mezclas LLDPE1/LDPE (85/15), obtenidas a partir de películas.

Mezclas	$\alpha_{2Fusión}$	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	h_p
LLDPE1	0.44 ± 0.01	120.8 ± 0.1	118.0 ± 0.1	106.1 ± 0.1	2.30
LLDPE1/LDPE1	0.45 ± 0.01	120.4 ± 0.1	117.5 ± 0.1	105.0 ± 0.1	2.12
LLDPE1/LDPE2	0.45 ± 0.01	120.4 ± 0.1	117.4 ± 0.1	104.8 ± 0.1	1.96
LLDPE1/LDPE3	0.44 ± 0.01	120.3 ± 0.1	117.3 ± 0.1	104.6 ± 0.1	2.01
LLDPE1/LDPE4	0.43 ± 0.01	120.3 ± 0.1	117.3 ± 0.1	104.5 ± 0.1	1.99
LLDPE1/LDPE5	0.45 ± 0.01	120.7 ± 0.1	117.8 ± 0.1	106.3 ± 0.1	2.70

Tabla III.3. Resultados obtenidos para el grado de cristalinidad, temperaturas de fusión y relación de picos mediante calorimetría diferencial de barrido para las mezclas LLDPE3/LDPE (85/15), obtenidas a partir de películas.

Mezclas	$\alpha_{2Fusión}$	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	h_p
LLDPE3	0.44 ± 0.01	122.1 ± 0.1	118.8 ± 0.1	107.5 ± 0.1	1.10
LLDPE3/LDPE1	0.44 ± 0.01	121.2 ± 0.1	118.1 ± 0.1	106.7 ± 0.1	1.61
LLDPE3/LDPE2	0.44 ± 0.01	121.0 ± 0.1	117.8 ± 0.1	106.6 ± 0.1	1.50
LLDPE3/LDPE3	0.45 ± 0.01	120.8 ± 0.1	117.8 ± 0.1	106.5 ± 0.1	1.48
LLDPE3/LDPE4	0.44 ± 0.01	120.9 ± 0.1	117.8 ± 0.1	106.8 ± 0.1	1.44
LLDPE3/LDPE5	0.45 ± 0.01	121.1 ± 0.1	118.3 ± 0.1	108.1 ± 0.1	2.10

Se pueden apreciar variaciones en los valores de cristalinidad obtenidos para la serie LLDPE1/LDPE, que vienen moduladas por la fase dispersa (cabe recordar que los polímeros LDPE presentan valores de cristalinidad menores que los LLDPEs y variables, entre 0.40 y 0.38, exceptuando el caso de la muestra LDPE5, ver **Tabla III.1**). Hay que indicar que los valores de cristalinidad en las mezclas son en cualquier caso superiores a los observados en los polímeros puros o a la aditividad. Este efecto sinérgico ya sido observado con anterioridad en la literatura. A la vista de los termogramas podemos imaginar el sistema como una mezcla heterogénea de matriz (LLDPE1) y fase dispersa (LDPEs), en el que se produce fenómeno de nucleación de los cristales de la matriz (cuya temperatura de cristalización es mayor) sobre la fase dispersa (de menor punto de fusión/cristalización) en la zona más próxima a la interfase. En el caso de la serie LLDPE3/LDPE no se producen variaciones aparentes en los valores de cristalinidad, aunque los termogramas anteriormente descritos sugieren una interesante interacción entre los componentes de la mezcla. Hay que recordar en este punto la distinta naturaleza de los polímeros LLDPE1 (relativamente homogéneo) y LLDPE3 (heterogéneo o mezclas de especies lineales y ramificadas), que se diferencian a nivel molecular dado el distinto proceso de síntesis a través de los cuales son sintetizados.

En la literatura, algunos autores establecen que la adición de LDPE, en cantidades en torno al 15 %, al LLDPE, prácticamente no modifica el termograma con respecto al del LLDPE puro, lo que además suele venir acompañado con la afirmación de que estos materiales son miscibles.¹²⁶ La mayor parte de los trabajos, por tanto, establecen que este tipo de polímeros son parcialmente miscibles o totalmente inmiscibles.^{30,44,45,107} También hay autores que establecen que la naturaleza del LLDPE (Ziegler-Natta frente a metalocénico) es fundamental a la hora de entender la interacción entre los componentes de la mezcla, y otros que dan más importancia al tipo de comonomero en el LLDPE y establecen que comonomeros de mayor tamaño (1-octeno frente 1-hexeno) favorecen la miscibilidad.^{33,34,107,108}

III.1.3. Modelos Morfológicos de Mezcla

La conclusión del apartado anterior es que los sistemas estudiados son fundamentalmente sistemas segregados. Tal y como se aprecia en **Figura III.8** para las distintas mezclas de LLDPE/LDPE1, la adición de LDPE se manifiesta a través de un aumento en la contribución al termograma a baja temperatura y una disminución de la intensidad correspondiente a la estructura que funde a alta temperatura. Esto, en un principio, implicaría cierta segregación en las mezclas, pues las características estructurales de los materiales puros en principio se mantienen en los termogramas de las mezclas. Si las estructuras estuvieran completamente segregadas, la respuesta de los distintos materiales ha de ser claramente visible en el termograma, por lo que se van a comparar los resultados experimentales con el modelo puramente aditivo que describiría este caso ideal.

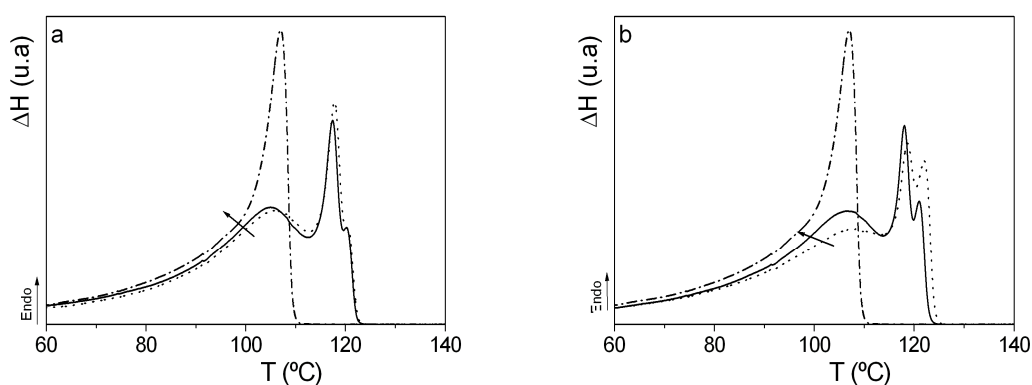


Figura III.8. Termogramas de calentamiento de la segunda fusión para la mezclas LLDPE/LDPE1 al 15% y los polímeros puros implicados (velocidad de calentamiento de 10 °C/min). a) LLDPE1/LDPE1. b) LLDPE3/LDPE1. La línea continua representa a la mezcla al 15%, la línea discontinua al LDPE1 y la línea punteada a la matriz correspondiente en cada caso.

En la **Figura III.9** se muestra el modelo de aditividad junto al resultado experimental para algunas de las mezclas estudiadas. A pesar de que todas las muestras tienen una cristalinidad parecida ($\alpha \approx 0.44$), como se ha podido observar en secciones anteriores, se ha normalizado cada termograma por su cristalinidad, para evitar así ligeras diferencias debidas a la misma. La línea gris indica la diferencia existente entre el modelo y el dato experimental. Las líneas verticales presentes en la

Figura III.9 indican la temperatura de fusión de los componentes puros. Se observa que en ningún caso, el modelo consigue explicar completamente los resultados experimentales. Si se asume que el cumplimiento del modelo equivale a que se produzca segregación entre las distintas especies cristalinas el resultado obtenido implica una interacción entre los componentes de la mezcla, sin embargo esta interacción varía en función de los polímeros implicados.

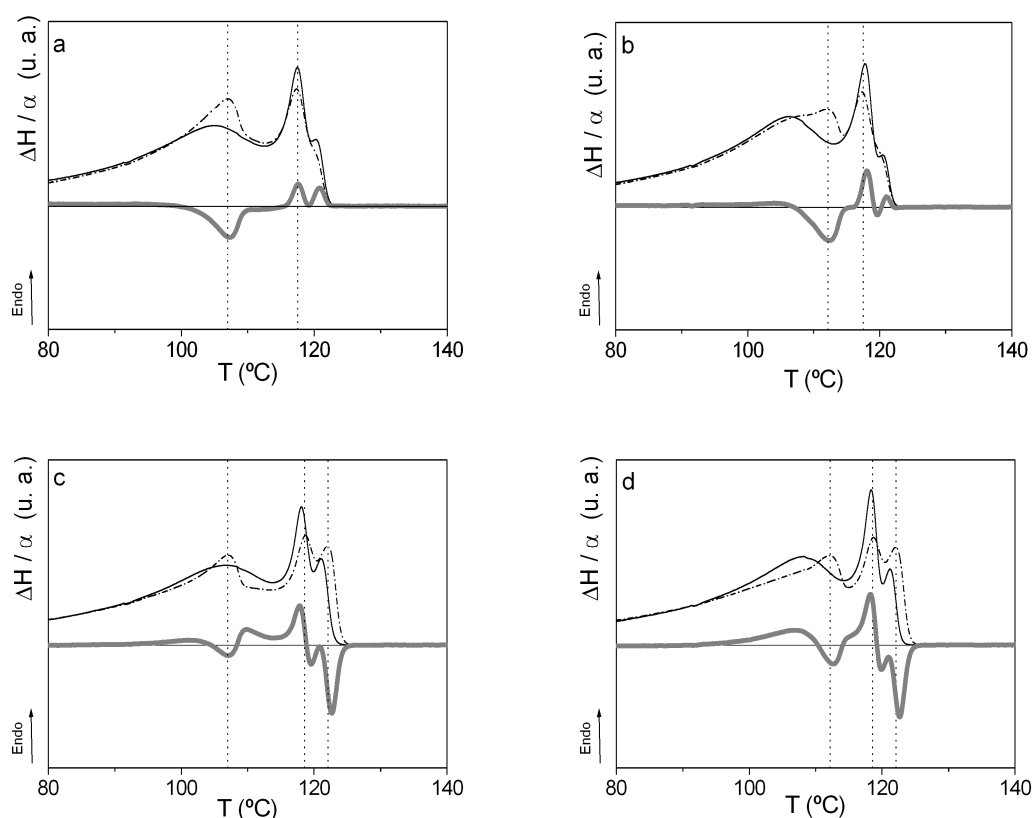


Figura III.9. Termogramas de calentamiento de la segunda fusión para algunas de las mezclas LLDPE/LDPE al 15%. La línea continua representa la endoterma experimental, la línea discontinua la endoterma predicha según el modelo de aditividad, la línea gris es la diferencia entre la endoterma del modelo y la endoterma experimental y las líneas verticales indican la temperatura de fusión de los componentes puros. a) LLDPE1/LDPE1; b) LLDPE1/LDPE5; c) LLDPE3/LDPE1; d) LLDPE3/LDPE5.

En ningún caso parecen existir picos adicionales en la zona correspondiente a la fusión de las especies que provendrían del LDPE, produciéndose sin embargo un aumento en el área correspondiente a la zona del doble pico de la matriz LLDPE1

(polímero de metaloceno homogéneo) cuando se compara con el modelo aditivo. Pero las diferencias más acusadas se observan entre los distintos tipos de matriz. Para evaluar mejor las diferencias, en la **Figura III.10** se muestran las curvas de las diferencias (modelo aditivo menos valor experimental) para todas las mezclas estudiadas.

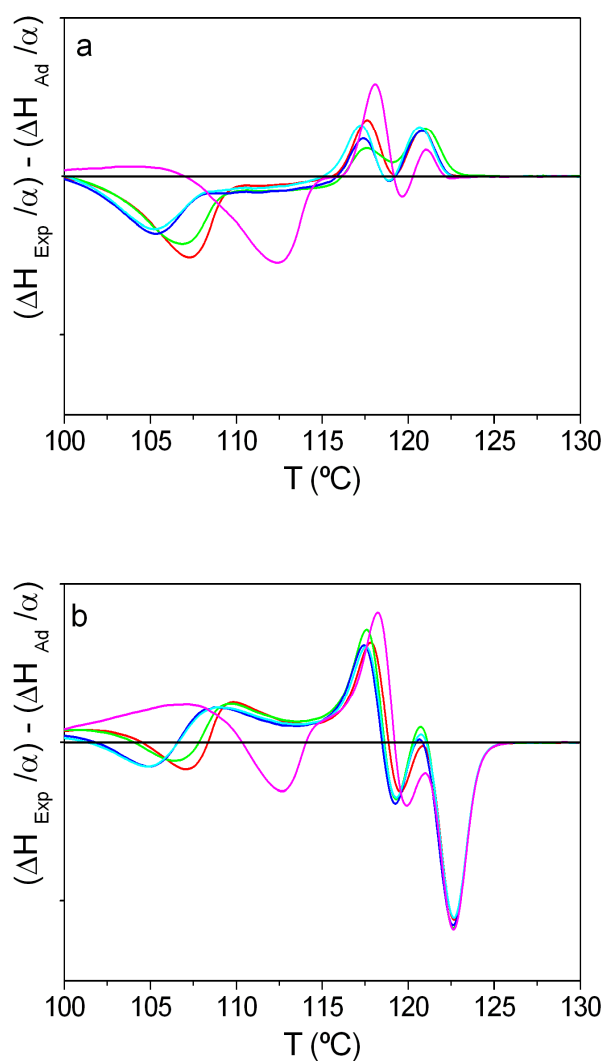


Figura III.10. Curvas que representan la diferencia que existe entre la endoterma del modelo aditivo y la endoterma experimental para todas las mezclas LLDPE/LDPE al 15%. a) mezclas de LLDPE1/LDPE; b) mezclas de LLDPE3/LDPE.

Como se ha comentado en ningún caso se cumple el modelo de aditividad aplicado. Sin embargo, la desviación con respecto al modelo es menor para las mezclas con matriz LLDPE1, en las que no se sugiere una importante interacción entre componentes, aunque si un probable proceso de nucleación (ver **Figura III.11**). Teniendo en cuenta que la T_c de la matriz es superior a la de la fase dispersa, aquella va a actuar de agente nucleante, induciendo la cristalización de la fase dispersa a una temperatura superior. Esta hipótesis puede explicar el resultado experimental observado en los termogramas: se produce un aumento en la respuesta experimental, respecto a lo que predice el modelo aditivo, en la zona del pico del LLDPE1, debido a que una fracción de LDPE cristaliza antes inducida por el LLDPE1, mientras que en la zona correspondiente al LDPE la respuesta experimental es menor de lo esperado debido a que una parte del LDPE ya ha cristalizado a una temperatura superior.

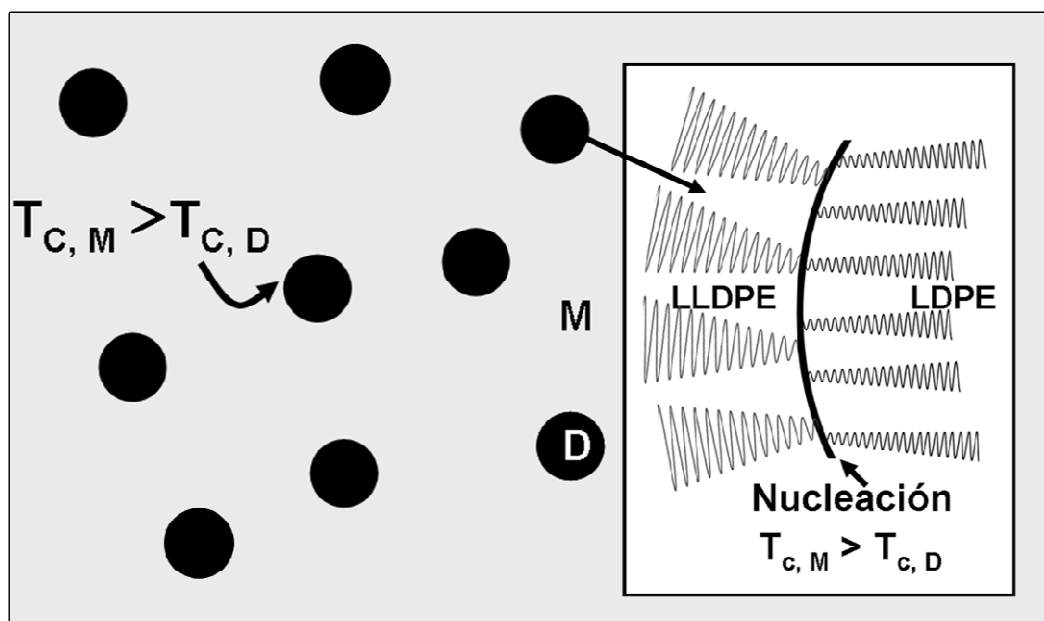


Figura III.11. Representación esquemática de un proceso de nucleación para mezclas inmiscibles.

Más interesante es el resultado obtenido en las mezclas de la serie LLDPE3/LDPEs. En la **Figura III.10** se observa la pérdida de una parte importante del termograma experimental en la zona de alta temperatura cuando se compara con el meramente aditivo, y que se correspondería con las especies macromoleculares con

las secuencias cristalizables más largas (menos ramificaciones de cadena corta). Este resultado revela la existencia de una interacción de esta fracción más lineal del LLDPE3 con el LDPE, algo que como se ha indicado con anterioridad se ha venido a llamar en la literatura miscibilidad parcial (ver **Figura III.11**).

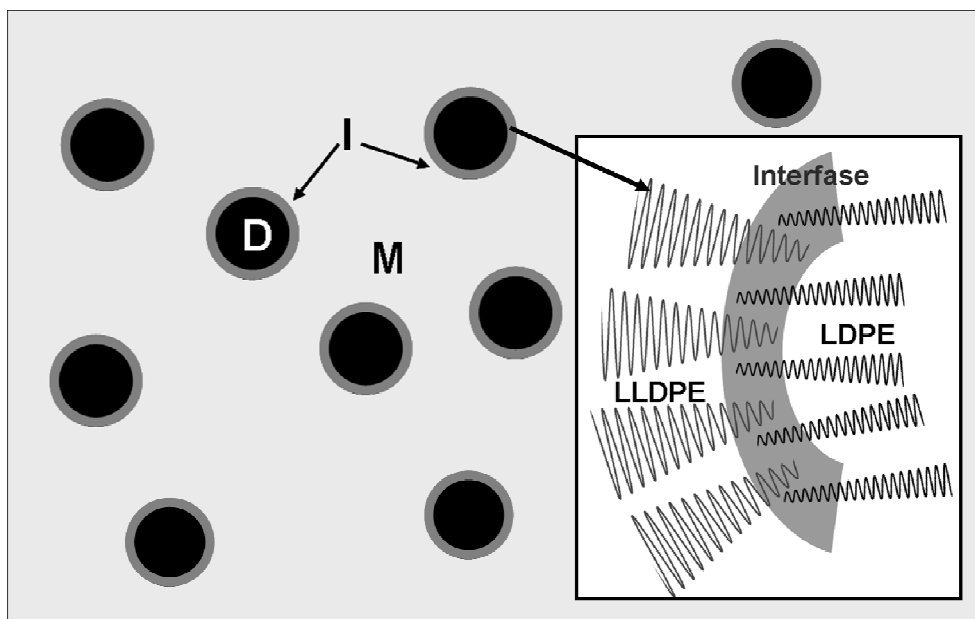


Figura III.12. Representación de un sistema inmiscible que tiene cierto grado de interacción.

Como se ha indicado, en la **Figura III.10** existe una contribución importante que se pierde en el termograma experimental cuando se compara con el meramente aditivo en la zona de alta temperatura y que se correspondería con las especies macromoleculares con las secuencias cristalizables más largas (menos ramificaciones de cadena corta). Teniendo en cuenta esta consideración, en la zona de altas temperaturas ($T > 118\text{ }^{\circ}\text{C}$), se observa que las variaciones entre el valor experimental y el predicho para las mezclas con LLDPE1 son pequeñas y siempre el valor experimental es mayor que el esperado. Sin embargo, en las mezclas con LLDPE3 el comportamiento observado es el opuesto. La mayor desviación que presentan estas mezclas se produce a $T \cong 122.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en todos los casos el resultado experimental es menor que el esperado. Esta es la zona correspondiente a la fracción lineal del LLDPE3, presente en la matriz pero que en las mezclas da la impresión de que ha

desparecido. Posiblemente, esta fracción lineal del LLDPE3 está interaccionando con el LDPE para formar la interfase, cocrystalizando a una temperatura menor. Este resultado indica una interacción de esta fracción más lineal del LLDPE3 con el LDPE (ver **Figura III.12**). Drummond y col.¹²⁷ proponen una situación análoga para mezclas LLDPE (Ziegler-Natta)/LDPE. Según estos autores el LDPE es capaz de segregar las moléculas lineales del LLDPE de las ramificadas y de este modo permite que los segmentos lineales del LLDPE cocrystalicen junto con el LDPE.

Independientemente de la matriz, las mayores diferencias siempre se producen cuando la fase dispersa es el LDPE5. Parece que, en el estado sólido, el LDPE5 origina con los LLDPE una interacción mayor que el resto de LDPEs, de nuevo debido posiblemente a su diferente arquitectura molecular (menos ramificada).

Recientemente Frederix y col.¹²⁸ han realizado un tratamiento análogo para mezclas de LLDPE/HDPE, LLDPE/ULDPE y HDPE/ULDPE, a las que también han aplicado un modelo aditivo. Los resultados que obtienen son similares a los que se presentan en esta memoria de tesis. Observan un efecto nucleante del polímero con mayor T_c , al igual que sucede en las mezclas LLDPE1/LDPE, donde el LLDPE1 actúa como agente nucleante. En otros casos también encuentran una tercera endoterma, a una temperatura intermedia a la de los polímeros puros, que estos autores asignan a la formación de cristales híbridos situados en la interfase que separa los dos dominios, al igual que ocurre en el caso de las mezclas LLDPE3/LDPE.

III.2. Microestructura y Propiedades en el Estado Sólido

La morfología de mezcla en el fundido puede tener grandes implicaciones en la microestructura que se desarrolla durante el procesado. Esta microestructura puede verse particularmente afectada en el procesado para la fabricación de la película, en el que las muestras son sometidas a fuertes gradientes de deformación extensional y temperatura. Entre las propiedades que más fuertemente se pueden ver afectadas se encuentran las propiedades ópticas y la resistencia de la película al rasgado o al impacto, muy importantes para las aplicaciones finales de los productos considerados.

III.2.1. Propiedades Mecánicas en Régimen Lineal

Las propiedades mecánicas, junto con las ópticas son las más importantes para este tipo de materiales ya que de ellas van a depender sus posibles aplicaciones. En esta sección se va a evaluar una propiedad mecánica en volumen, a partir del módulo elástico, y una propiedad superficial como es la microdureza. El estudio se ha realizado en las mezclas más diferentes entre sí, es decir, las de las dos matrices (LLDPE1 y LLDPE3) con el LDPE1 (autoclave) y LDPE5 (tubular) al 15%.

III.2.1.a. Propiedades Mecánicas en Volumen: Módulo Elástico

Se han realizado medidas en el modo de extensión del módulo elástico, dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal, a una frecuencia de 1 Hz y a temperatura ambiente ($T \approx 20^\circ\text{C}$). Se han realizado medidas en la dirección longitudinal (paralela a la dirección de estiramiento de la película), transversal (perpendicular al flujo) y a 45° . En la **Tabla III.4** se recogen los valores obtenidos junto con los valores de cristalinidad que corresponden a la primera fusión de las películas obtenidas por el proceso de soplado.

Tabla III.4. Propiedades mecánicas de las películas obtenidas por soplado, tanto las matrices como mezclas LLDPE/LDPE (85/15). Módulo elástico (E) en todas las direcciones y microdureza (H); junto con la cristalinidad de la primera fusión ($\alpha_{1^\circ\text{Fusión}}$).

Materiales	E'_{Long} (MPa)	E'_{45° (MPa)	E'_{Trans} (MPa)	H (MPa)	$\alpha_{1^\circ\text{Fusión}}$
LLDPE1	211 ± 7	241 ± 2	227 ± 4	10.1 ± 0.3	0.44 ± 0.01
LLDPE1/LDPE1	213 ± 11	237 ± 2	184 ± 2	9.1 ± 0.2	0.45 ± 0.01
LLDPE1/LDPE5	210 ± 1	248 ± 9	219 ± 17	10.1 ± 0.2	0.44 ± 0.01
LLDPE3	246 ± 5	235 ± 12	270 ± 6	10.9 ± 0.4	0.44 ± 0.01
LLDPE3/LDPE1	230 ± 7	202 ± 3	217 ± 13	9.0 ± 0.2	0.45 ± 0.01
LLDPE3/LDPE5	221 ± 13	256 ± 15	261 ± 9	10.3 ± 0.3	0.44 ± 0.01

Los valores de módulo, obtenidos para los polímeros puros coinciden con los obtenidos en la bibliografía para casos similares.^{98,101} El módulo elástico en polímeros como son los LLDPE depende fundamentalmente de la densidad, o lo que es equivalente, de la cristalinidad. Hiltner y col.¹²⁹ realizaron un estudio en el que evaluaban el módulo de Young para copolímeros homogéneos de etileno y 1-octeno sintetizados con tecnología de centro activo único, homopolímeros metalocénicos con etileno y 1-butenio como comonomero y varios LLDPE obtenidos mediante catálisis Ziegler-Natta. Los copolímeros del estudio tenían contenidos variables de comonomero y abarcaban un amplio intervalo de densidades ($0.86 \text{ g/cm}^3 - 0.96 \text{ g/cm}^3$). A pesar de las diferencias entre los materiales, todos se ajustaban perfectamente a una relación sencilla con la densidad, sin apenas dispersión en los datos. En el caso de las mezclas, aunque la variable fundamental de la que depende el módulo sigue siendo la densidad, hay que tener en cuenta otros factores que van a modular el valor de las propiedades como por ejemplo la interacción entre las fases, o, ya que son sistemas muy heterogéneos, las diferentes estructuras cristalinas que las distintas fases van a adoptar. Los resultados recogidos en la **Tabla III.4** indican que añadir LDPE a la matriz de LLDPE produce ligeras variaciones en el valor del módulo, sin que la cristalinidad de la mezcla se vea afectada significativamente. Estas variaciones, en general disminución del módulo, pueden deberse a que se está introduciendo un LDPE, que es un material que si se compara con un LLDPE, ambos con la misma cristalinidad, suele presentar un valor de módulo menor.

Si se observa el valor que adquiere el módulo en las tres direcciones, en general, los módulos mayores se corresponden con las direcciones transversal y a 45°. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por Branciforti y col.,¹³⁰ que observan que la adición de LDPE a una matriz de LLDPE produce una disminución de las propiedades mecánicas en la dirección longitudinal; y atribuyen esta disminución a un cambio de orientación del eje c de la celdilla unidad ("tilting") a lo largo del espesor de las películas. Además, si comparamos las mezclas entre sí, parece que la disminución en el módulo es más acusada cuando la matriz de la mezcla es el LLDPE3. Estas son las mezclas que presentan una mayor interacción entre los materiales involucrados, tal y como se ha observado en la **sección III.1**. No hay que descartar, llegado este punto, un posible efecto del distinto grado de orientación o anisotropía en las mezclas estudiadas. Previsiblemente las mezclas con la matriz

LLDPE3 tendrán mayor orientación como consecuencia de la heterogeneidad molecular de este material. Para evaluar si realmente existe una orientación preferente en alguna de las direcciones, se van a definir los índices de anisotropía según las Ec. III.2 y Ec. III.3:

$$\Delta E_1 = \frac{E'_{Long} - E'_{Trans}}{E'_{Long}} \quad \text{Ec. III.2}$$

$$\Delta E_2 = \frac{E'_{Long} - E'_{45^\circ}}{E'_{Long}} \quad \text{Ec. III.3}$$

Los índices de anisotropía calculados están representados en la **Figura III.13**. Los polímeros puros son los que tienen menor índice de anisotropía, en las mezclas parece aumentar la anisotropía del sistema, pero no existe una variación sistemática que permita discernir en que direcciones se producen las variaciones más acusadas, empleando estos índices. Por tanto, es importante identificar donde se produce la orientación en estas mezclas y porque reproduce la disminución de las propiedades.

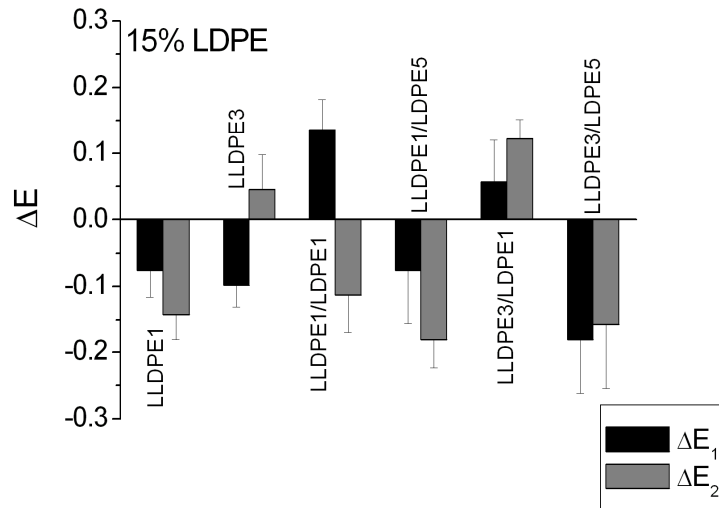


Figura III.13. Representación de los índices de anisotropía para los LLDPE y las mezclas LLDPE/LDPE al 15%.

III.2.1.b. Propiedades Mecánicas Superficiales: Microdureza

La microdureza (H) de un material, al igual que el módulo, depende fuertemente de la cristalinidad del mismo. A diferencia del módulo, la medida de microdureza da información de la superficie del material, ya que el indentador únicamente penetra en las capas superficiales. Esta técnica también es útil para determinar orientaciones a partir de la anisotropía producida en la huella que deja el indentador. En este caso, si existe orientación en las muestras no es lo suficientemente importante como para apreciarla por esta técnica, ya que ambas diagonales son iguales. Se han realizado las medidas de microdureza sobre las películas de los LLDPE puros y sobre alguna de las mezclas estudiadas con anterioridad. Los resultados se muestran en la **Tabla II.1**. Los resultados obtenidos, entre 9–11 MPa, son relativamente bajos si se comparan con lo que se encuentra en la literatura para polietilenos de esta cristalinidad.^{84,131-142} Según un amplio estudio realizado por Flores y col.,¹⁴³ teniendo en cuenta la cristalinidad de estos materiales, la única explicación posible para el valor bajo de microdureza que se obtiene sería que estos materiales tuvieran un espesor de cristal pequeño (l_c) entre 3 nm - 4 nm. No se dispone de este dato para las mezclas estudiadas, pero teniendo en cuenta los valores obtenidos de temperatura de fusión y la aplicación de la ecuación de Thomson-Gibbs (**Ec. III.1**), vista anteriormente, que relaciona este dato con el espesor laminar, esta opción parece bastante improbable.

En vista de la discrepancia encontrada entre los valores de las muestras del estudio y los bibliográficos (medidos en placas gruesas), se realizaron medidas adicionales de microdureza para una serie de copolímeros modelo de etileno-1-hexeno (estos materiales están disponibles en placas gruesas) de los que también se conocían los valores de módulo elástico y cristalinidad y se comprobó que los materiales de este estudio seguían la misma tendencia encontrada en la literatura. Esto es lo que está representado en la **Figura III.14**.

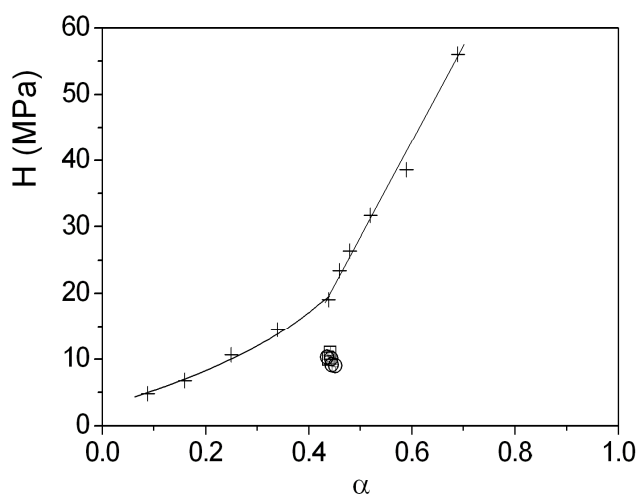


Figura III.14. Valores de microdureza en función de la cristalinidad (obtenida por DSC). Los símbolos que aparecen en la gráfica se corresponden con: (+) copolímeros modelo de etileno/1-hexeno; (\square) los LLDPE que componen las matrices de las mezclas (LLDPE1, LLDPE3); (\circ) mezclas LLDPE/LDPE al 15%. La línea representa la tendencia general.

En la **Figura III.14** se observa que los resultados obtenidos para los polímeros puros (LLDPE1, LLDPE3) y las mezclas (LLDPE1/LDPE y LLDPE3/LDPE) están localizados muy por debajo de la tendencia general. Esta disminución en los valores de microdureza podría deberse al proceso de soplado al que se someten las películas o al espesor de las mismas. Para comprobar estos hechos se realizaron medidas adicionales en todas las muestras que exhiben valores bajos de microdureza respecto a la tendencia general. Estas medidas se realizaron sobre probetas preparadas en diferentes condiciones: (i) placa gruesa por compresión, de manera análoga a la de los copolímeros modelo; (ii) película fina (80 μm) no orientada; (iii) en último lugar, para uno de los materiales (LLDPE3) se eliminó la historia mecánica de la película obtenida por el proceso de soplado, sometiéndola a un proceso de fusión por encima de T_m y a un enfriamiento rápido. Los resultados obtenidos son bastante interesantes.

En primer lugar se van a analizar los resultados en placa gruesa no orientada. Se observa que, para todos los casos, los valores de microdureza alcanzan los valores habituales encontrados en la literatura, siendo éstos prácticamente el doble del valor que se obtiene en la película fina del mismo material obtenida por soplado, como se

observa en la **Figura III.15** donde están representados los resultados de ambas medidas.

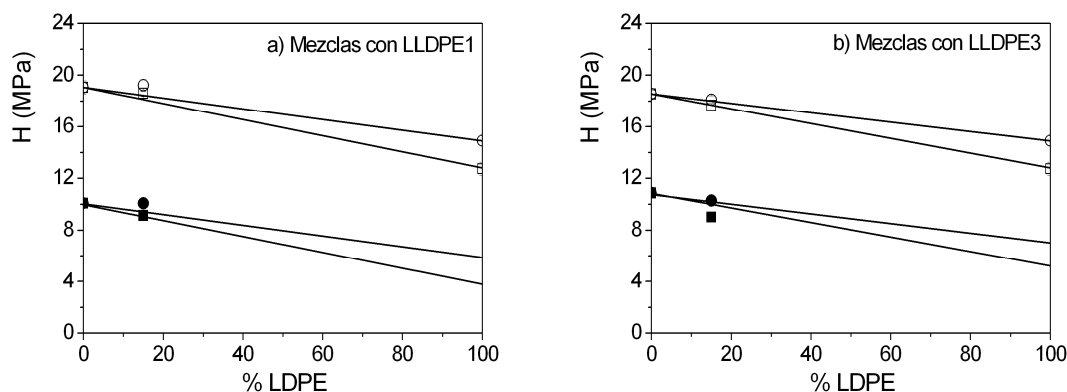


Figura III.15. Valores de microdureza en función del porcentaje de LDPE de la mezcla. En ambos casos las mezclas con LDPE1 están representadas por los cuadrados y las mezclas con LDPE5 por los círculos. Las medidas realizadas en películas obtenidas por el proceso de soplado son los símbolos cerrados y las obtenidas sobre placas gruesas no orientadas son los símbolos huecos. a) mezclas con matriz LLDPE1; b) mezclas con matriz LLDPE3.

Observando los valores obtenidos a partir de las placas, cabe destacar el distinto comportamiento que muestran las mezclas con LLDPE1 (metaloceno). Estas mezclas no cumplen el modelo de aditividad, los valores de las dos muestras son ligeramente superiores al valor aditivo, mientras que las mezclas con LLDPE3 (Ziegler-Natta), no muestran desviación respecto al comportamiento aditivo, o en algún caso cierta desviación negativa. Este hecho vuelve a diferenciar entre los dos tipos de muestras. Después de analizar los resultados en placa gruesa, en la **Figura III.16** se han comparado los valores de microdureza obtenidos en las muestras que han sufrido los distintos métodos preparativos anteriormente descritos. A la vista de los resultados el único proceso que produce valores bajos de microdureza, es el proceso de soplado. Durante este proceso las muestras están sometidas a altas deformaciones y a un enfriamiento muy rápido, por lo que el origen de la disminución observada podría estar en el mismo proceso de transformación y en los cambios que este puede generar en la microestructura de las películas. Además de estos resultados, en la **Figura III.17** se muestra como se ha calculado el valor de microdureza para dos de los casos (película orientada y placa gruesa). En la **Figura III.17** se observa de manera más intuitiva, el

cambio de pendiente (dato a partir del cual se calcula la microdureza) que se produce según sea un proceso u otro.

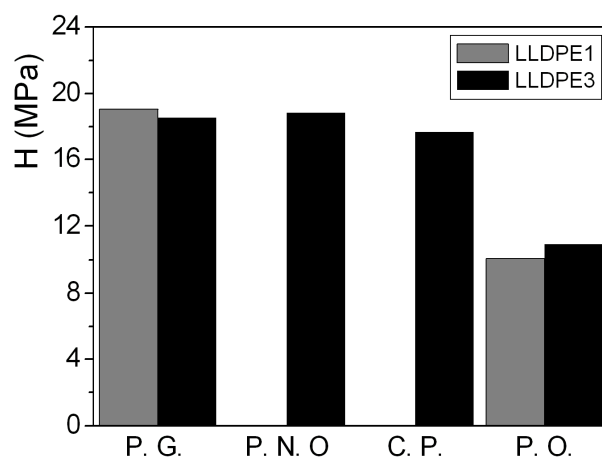


Figura III.16. Valores de microdureza para los LLDPE según el procesado del material. P. O.: película orientada (50 μm) obtenida por el proceso de extrusión-soplado; C. P.: material calentado a partir de la película orientada y enfriado rápidamente; P.N.O.: película fina no orientada (80 μm); P. G.: placa gruesa no orientada.

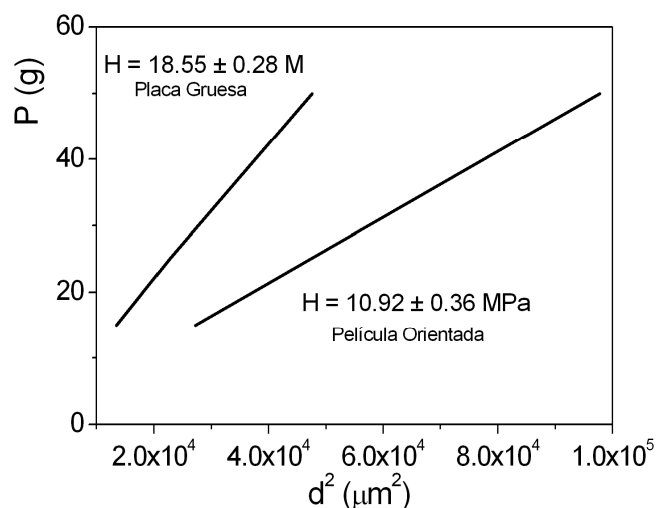


Figura III.17. Obtención del valor de microdureza a partir de la diagonal de la huella que deja el indentador en el material (d) y el peso aplicado (P), para la película orientada y la placa gruesa del material LLDPE3.

En la **sección III.1**, el estudio de los termogramas de los materiales se ha centrado en la segunda fusión, pero sí el proceso de soplado está produciendo alguna diferencia microestructural en las películas obtenidas por soplado, esto debería observarse en las endotermas de la primera fusión. En la **Figura III.18** se representa la primera y segunda fusión en las mezclas de LLDPE/LDPE1 al 15%.

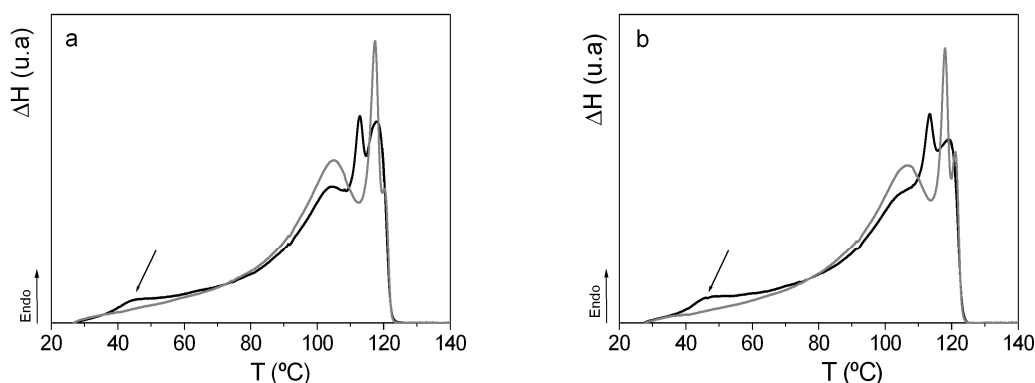


Figura III.18. Termogramas de calentamiento para la primera fusión (línea negra) y para la segunda fusión (línea gris) para la mezclas LLDPE/LDPE1 al 15%, a partir de las películas obtenidas por soplado. En ambos casos velocidad de calentamiento de 10 °C/min. a) LLDPE1/LDPE1. b) LLDPE3/LDPE1.

Se observan claras diferencias entre ambas endotermas, pero lo que llama la atención es un hombro que aparece en los termogramas de la primera fusión alrededor de 45 °C. Esta contribución aparece en las endotermas de todos los materiales estudiados, mezclas y polímeros puros, pero no hay ni rastro de ella en la segunda fusión, lo que claramente indica que es un artefacto del procesado. Siempre aparece a esa temperatura y que sea más o menos pronunciado depende de los materiales implicados. En la **Figura III.18** se aprecia que ese hombro es mas acusado en la mezcla LLDPE3/LDPE1 al 15%. Parece bastante probable que esa contribución a baja temperatura provenga de la microestructura que se genera durante el proceso de soplado y que sea la responsable de la disminución de microdureza en los materiales obtenidos por soplado, aunque tampoco se pueden descartar otras hipótesis, para explicar el valor anómalo de microdureza encontrado. Las propiedades mecánicas, en general, están moduladas por la cristalinidad, pero el conjunto de factores que las

afectan es muy complejo y difícil de aislar. Por ejemplo, el procesado ha podido afectar a la rigidez de la fase amorfa y por tanto, al valor de microdureza. Desafortunadamente, el DSC no suministra información de esta fase en el intervalo de temperaturas estudiado, con lo cual no podemos confirmar o desmentir esta hipótesis.

Ni la determinación del módulo elástico en extensión ni la microdureza han resultado útiles para determinar el grado de orientación en las mezclas; pero si se ha detectado cierta disminución en los valores de los módulos elásticos (principalmente en el módulo longitudinal) y microdureza en las mezclas con matriz LLDPE3, y especialmente en la mezcla LLDPE3/LDPE1. Esta disminución, podría estar ligada a estos fenómenos de orientación, por lo que, en la siguiente sección se va a recurrir a los rayos X para intentar determinar este efecto.

III.2.2. Orientación, Propiedades Ópticas, Resistencia al Rasgado y al Impacto

Se van a evaluar estas propiedades en las películas finas para las dos series de materiales, tanto con la matriz LLDPE1 (metaloceno) como con la matriz LLDPE3 (Ziegler-Natta). Se sabe que las propiedades ópticas, al rasgado y al impacto de las mezclas LLDPE1/LDPEs mejoran sensiblemente con respecto a las que presentan la serie LLDPE3/LDPEs. Anteriormente se ha determinado una interacción mayor entre las especies moleculares en estas últimas muestras, lo que puede ser la causa de las diferencias observadas.

III.2.2.a. Orientación en las Mezclas

El estudio previo, parece indicar que en algunas muestras hay cierto grado de orientación, aunque ésta no es lo suficientemente intensa como para ser determinada a partir del módulo elástico o de la microdureza, más allá de la ligera disminución observada en dichas propiedades. Sin embargo, los rayos X a ángulo alto (WAXS) es una técnica muy efectiva para determinar la orientación de las cadenas dentro de las regiones cristalinas. Se han realizado medidas de rayos X de cuatro de las mezclas al 15% (LLDPE1/LDPE1, LLDPE1/LDPE5, LLDPE3/LDPE1 y LLDPE3/LDPE5), y cada

una de ellas se ha medido en las tres direcciones de las películas, tal y como se indica en la **Figura III.19**.

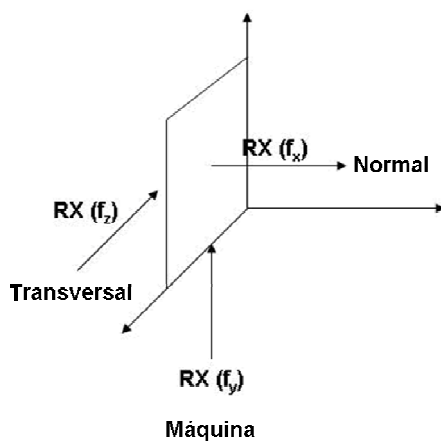


Figura III.19. Esquema de las tres direcciones medidas por rayos X a ángulo alto (WAXS).

En los patrones de difracción se observa muy bien definida la reflexión característica del polietileno, la (100), y también, aunque mucho más débil, la (200). Se observa que las mezclas con LLDPE3 presentan mayor orientación; anteriormente en la **sección III.1.3** se ha visto que son precisamente estas mezclas las que presentan una mayor interacción entre los dos componentes. En la **Figura III.20**, únicamente se indica el patrón de difracción en la dirección normal, para las dos mezclas con LDPE1 como fase dispersa; junto con el perfil de intensidad en función del ángulo azimutal que se obtiene a partir de la reflexión (100). Como se puede observar, existen claras diferencias entre las dos muestras, en la mezcla LLDPE1/LDPE1 (**Figura III.20.a**) se obtiene un perfil prácticamente isótropo, mientras que la mezcla LLDPE3/LDPE1 (**Figura III.20.b**), está claramente orientada. Realizando un tratamiento análogo, para todas las muestras analizadas, se ha obtenido el perfil de intensidad en función del ángulo azimutal en las tres direcciones.

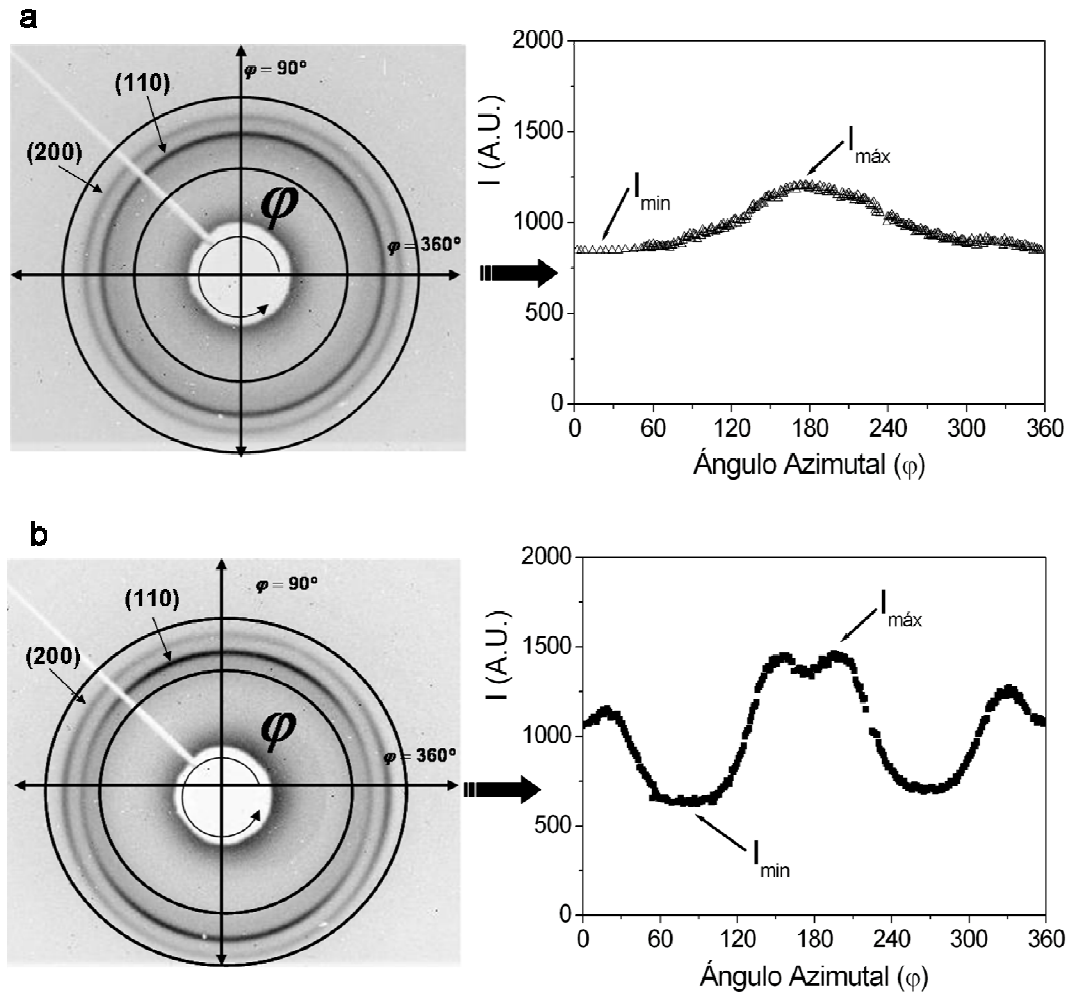


Figura III.20. Patrones de difracción y perfiles de intensidad, $I(\varphi)$, frente al ángulo azimutal, φ , para la reflexión (110), en la dirección normal. a) LLDPE1/LDPE1 (\triangle); b) LLDPE3/LDPE1 (\blacksquare).

En la **Figura III.21** se representan los perfiles de intensidad $I(\varphi)$ en función del ángulo azimutal, φ , a lo largo de la reflexión (110) a partir de los cuales se estimarán los parámetros de orientación (**Ec. III.4-Ec. III.6**):

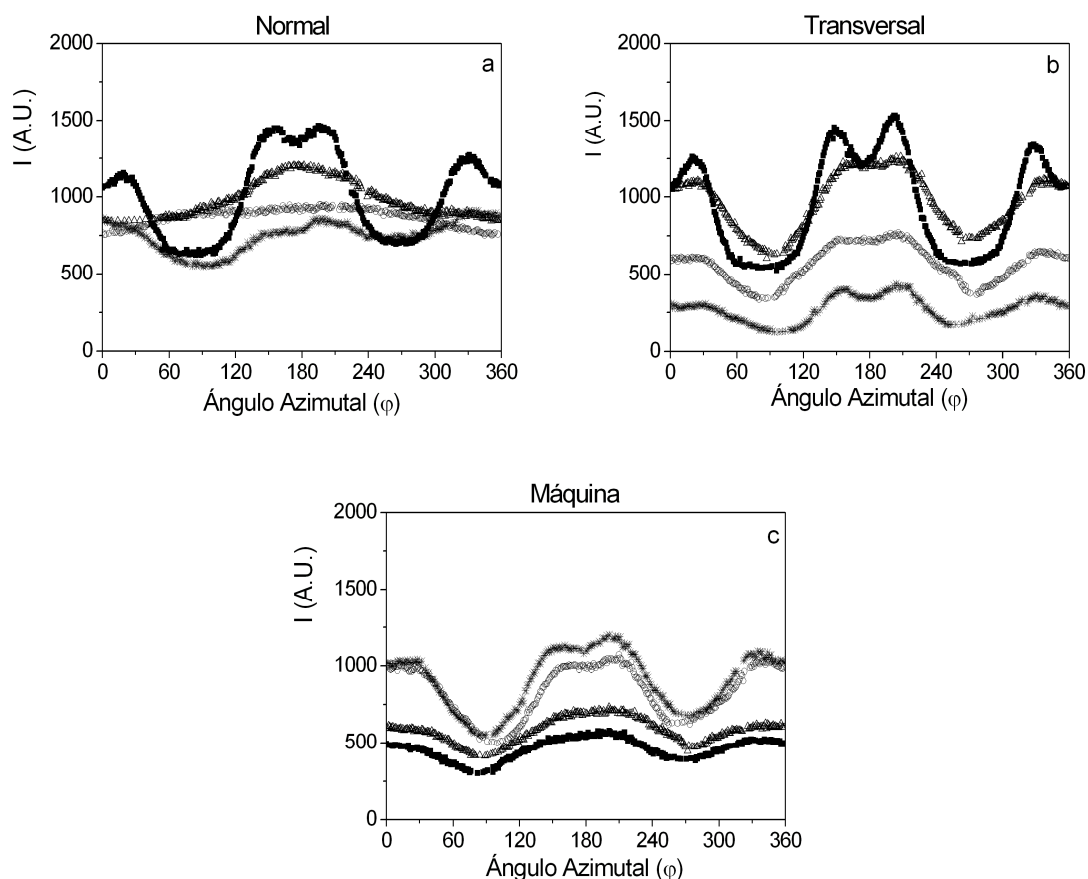


Figura III.21. Perfiles de intensidad, $I(\varphi)$, frente al ángulo azimutal, φ , para todas las mezclas y direcciones estudiadas. LLDPE1/LDPE1 (Δ); LLDPE1/LDPE5 (\circ), LLDPE3/LDPE1 (\blacksquare) y LLDPE3/LDPE5 ($*$).

En una primera aproximación, se ha obtenido el parámetro de orientación siguiendo un procedimiento análogo al desarrollado por Li y col.¹⁴⁴ para experimentos de rayos X a ángulo bajo (SAXS). Estos autores definen un parámetro de orientación como un simple cociente de intensidades según se expresa en la **Ec. III.4**:

$$p_{or} = \frac{(I_{m\acute{a}x} - I_{m\acute{i}n})}{(I_{m\acute{a}x} + I_{m\acute{i}n})} \quad \text{Ec. III.4}$$

donde $I_{\text{máx}}$ e $I_{\text{mín}}$, como se indica en la **Figura III.20** son las intensidades máxima y mínima de la reflexión estudiada, en este caso la (110). Los valores obtenidos se han representado en **Figura III.22**:

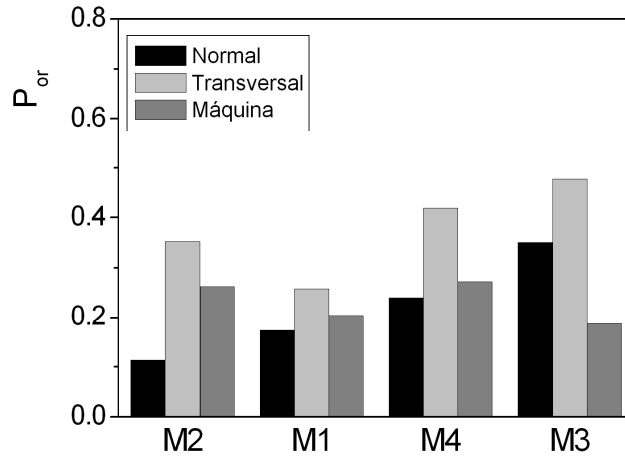


Figura III.22. Parámetro de orientación para todas las mezclas estudiadas en las tres direcciones. M1 es LLDPE1/LDPE1; M2 es LLDPE1/LDPE5; M3 es LLDPE3/LDPE1; M4 es LLDPE3/LDPE5.

Se observa que las muestras con mayor interacción entre los componentes (matriz LLDPE3) son las que presentan mayores valores del parámetro de orientación. De una manera más formal, el grado de orientación se obtiene a partir de la función de orientación de Herman, f_H ,^{145,146} según las **Ec. III.5** y **Ec. III.6**:

$$\langle \cos \varphi \rangle^2 = \frac{\int I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad \text{Ec. III.5}$$

$$f_H = \frac{3\langle \cos \varphi \rangle^2 - 1}{2} \quad \text{Ec. III.6}$$

donde $I(\varphi)$ es la intensidad de la reflexión a lo largo del ángulo azimutal, φ . Para determinar la función de Herman se va a evaluar la intensidad de la reflexión principal (110) a lo largo del ángulo azimutal. Para este tipo de determinaciones en polietilenos

es más conveniente emplear las reflexiones (200) y (020),¹⁴⁷ ya que la orientación real no se puede obtener únicamente con la reflexión (110). Sin embargo, en este trabajo sólo se ha empleado esta reflexión, porque las otras son muy débiles y no se encuentran bien definidas en todos los patrones de difracción. Por este motivo, la función de orientación obtenida será una aproximación a la orientación real de la película. Los resultados obtenidos para la función de orientación de Herman se han representado en la **Figura III.23**. La función de orientación de Herman puede tomar valores que van desde -0.5, cuando la estructura está perfectamente orientada en el plano perpendicular al que se está considerando, hasta 1 cuando la estructura está perfectamente orientada en esa misma dirección. Cuando hay una estructura isotrópica $f_H = 0$.¹⁴⁸ Como era de esperar, no se producen grandes orientaciones pero sí que es posible discernir entre dos comportamientos claramente diferentes.

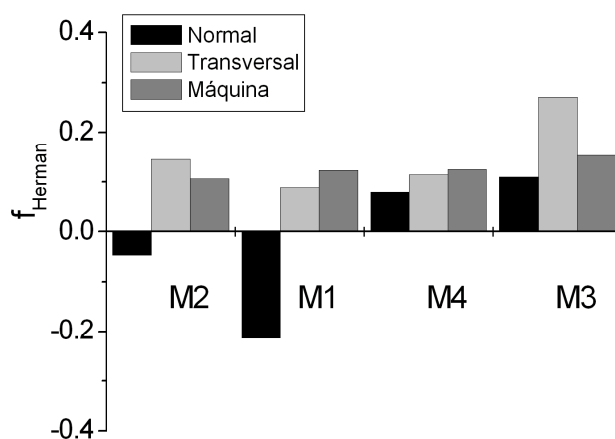


Figura III.23. Función de orientación de Herman para todas las mezclas estudiadas en las tres direcciones. M1 es LLDPE1/LDPE1; M2 es LLDPE1/LDPE5; M3 es LLDPE3/LDPE1; M4 es LLDPE3/LDPE5.

Cuando la matriz de las muestras es el LLDPE1 se observa orientación biaxial en las direcciones de máquina y transversal, y un valor de f_H negativo en la dirección perpendicular (dirección normal) al plano que forman estas. Una orientación biaxial es lo esperado en películas obtenidas por soplado. Sin embargo cuando la matriz es LLDPE3, la función de orientación toma un valor positivo en todas las direcciones,

especialmente importante en la dirección transversal. Estas mezclas, como ya se ha discutido anteriormente, presentan interacción entre los componentes que las forman. Especialmente importante son las funciones de orientación en la mezcla LLDPE3/LDPE1, que es la que se encuentra más orientada tal y como se apreciaba en los patrones de difracción, donde claramente se diferenciaba de la mezcla LLDPE1/LDPE3, que prácticamente no presenta orientación.

III.2.2.b. Resistencia al Impacto y al Rasgado

Entre las propiedades mecánicas, la resistencia al impacto y al rasgado son muy importantes cuando se trata de películas finas de polímero obtenidas por el método de extrusión-soplado. Dow® Chemical Ibérica, S.L. ha suministrado esta información tanto para los polímeros puros que actúan como matriz de las mezclas (LLDPE1 y LLDPE3), como para sus mezclas al 20%, en el caso del LDPE5. No se dispone de la información pertinente sobre las mezclas con LDPE1, ya que, llegados a este punto, el interés estratégico de la compañía quedó centrado en las mezclas que tenían menor grado de orientación.

La resistencia al impacto de los materiales está relacionada con la capacidad que éstos tienen para absorber energía tras recibir un golpe, es decir, la tenacidad que presentan. Los polietilenos, al ser polímeros flexibles presentan una alta resistencia al impacto debido a la habilidad que poseen los segmentos moleculares para desenmarañarse y responder rápidamente al esfuerzo mecánico. Pero este tipo de ensayos también puede suministrar información acerca de la orientación del material, al aumentar el grado de orientación en la muestra se produce una disminución en la resistencia al impacto.¹⁴⁹ En las muestras aquí estudiadas se ha empleado el ensayo de dardo, que es el que se emplea comúnmente en películas finas. Este ensayo consiste en dejar caer el dardo al que se van añadiendo pesas hasta obtener el peso que logre romper completamente la muestra. En la **Figura III.24** se muestran las dos matrices estudiadas y sus respectivas mezclas con el LDPE5.

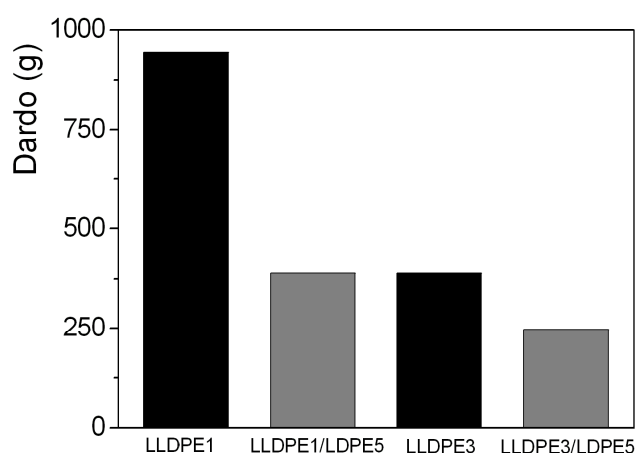


Figura III.24. Resistencia al impacto por dardo para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 (barras negras) y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20% (barras grises). Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.

Lo primero que llama la atención, es el elevado valor de resistencia al impacto del polímero puro LLDPE1, que está indicando que tiene una gran capacidad para responder a la deformación, lo cual está de acuerdo con su arquitectura molecular, ya que es un material más homogéneo que el LLDPE3, y que presenta una resistencia considerablemente menor. Al añadir el LDPE5 se produce una disminución apreciable en la resistencia al impacto de las mezclas. Esta disminución se puede atribuir al aumento del grado de orientación en las películas. Sin embargo, esta disminución no es equivalente en las dos mezclas estudiadas. Añadir únicamente un 20% de LDPE5 cuando la matriz es LLDPE1, produce una disminución del 60%, respecto al valor inicial de la matriz, sin embargo cuando se añade la misma fase dispersa al LLDPE3, la disminución que se produce es de un 30%. Parece ser que la distinta interacción que se ha apreciado en las mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido (**sección III.1**) también se traduce en esta propiedad. Las muestra con LLDPE3, en la que se aprecia una interacción mayor que en el LLDPE1, produce un menor descenso en esta propiedad.

La resistencia al rasgado, es una propiedad que mide la fuerza necesaria para rasgar un material, y en materiales destinados al embalaje es de gran importancia.

Generalmente se emplea el método de Elmendorf. Esta prueba consiste en realizar un corte a partir del cual se rasga el material mediante la liberación de un péndulo. El trabajo realizado se contabiliza a partir de la energía residual del péndulo. Se ha determinado la resistencia al rasgado en dos direcciones; la dirección de máquina y la dirección transversal, como se muestra en la **Figura III.25**. En todos los casos la propiedad en la componente transversal es mayor que en la dirección de máquina, este comportamiento ha sido observado en la bibliografía para los polietilenos lineales como el LLDPE y HDPE,^{149,150} y es el mismo que se ha encontrado en el módulo elástico; dónde en general, el E' en la dirección longitudinal es inferior al módulo en la dirección transversal. Este tipo de materiales tienen una fracción, relativamente alta, de moléculas con alto peso molecular capaces de enlazarse entre las distintas lamelas. En respuesta al flujo extensional que sufre el material durante el proceso de extrusión-soplado, estas moléculas enlazadas son capaces de extenderse a lo largo de la dirección del flujo, lo que implica una gran resistencia en la dirección transversal, ya que para rasgar el material en esa dirección hay que romper enlaces covalentes que son inexistentes en la dirección de máquina. Lee y col.¹⁵⁰ proponen el esquema que se muestra en la **Figura III.26** para representar este hecho.

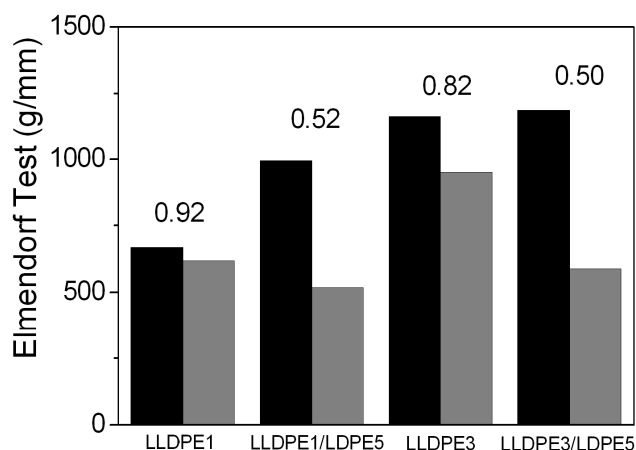


Figura III.25. Resistencia al rasgado mediante el test de Elmendorf para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20%. Las barras negras indican la resistencia al rasgado medida en la dirección transversal (TD) y las barras grises en la dirección de máquina (MD). El número que aparece encima de las barras indica el cociente entre el valor en la dirección de máquina y la dirección transversal. Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.

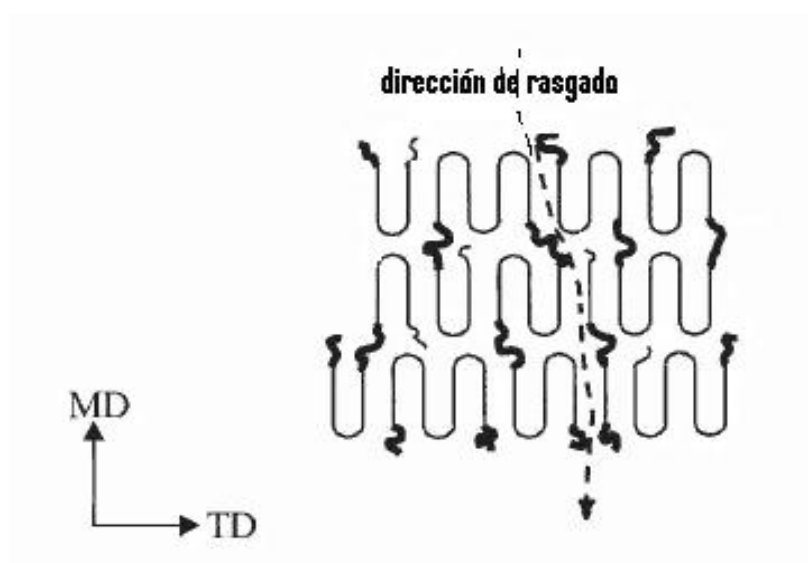


Figura III.26. Representación esquemática de la dirección de rasgado preferente en polietilenos lineales (HDPE y LLDPE) propuesta por Lee y col.¹⁵⁰ Los trazos continuos representan la fracción cristalina, mientras que la fracción amorfa capaz de enlazarse entre lamelas esta representada en negrita para que se diferencie mejor.

El número que aparece encima de las barras en la **Figura III.25** indica el cociente entre el valor de la resistencia al rasgado en la dirección de máquina y la dirección transversal. Es un índice que muestra la anisotropía al rasgado que presenta un material. En el caso de los dos LLDPE puros, hay diferencias importantes, teniendo en cuenta que ambos materiales tienen pesos moleculares similares y las películas se han obtenido bajo las mismas condiciones de procesado. En valor absoluto, la resistencia al rasgado es más elevada en el caso del LLDPE3 y si lo que se evalúa es el índice de anisotropía también muestra comportamientos distintos. El índice para el LLDPE1 es 0.92, mientras que para el LLDPE3 es 0.82. Estas diferencias se explican perfectamente mediante el modelo propuesto por Lee y col.¹⁵⁰ La mayor anisotropía que existe en el caso del LLDPE3 es debida a la fracción lineal de alto peso molecular que posee este material, que permite extenderse a las moléculas en la dirección de flujo como explica su modelo. Sin embargo, en el caso del LLDPE1 la anisotropía al rasgado que se encuentra es considerablemente menor. Esto es habitual en el caso de LLDPE metalocénicos ya que estos materiales se caracterizan por tener una distribución de pesos moleculares estrecha, por lo que en el proceso de extrusión soplado se relajan rápidamente después de la extensión originando películas en las

que prácticamente no hay orientación y tampoco presentan gran anisotropía en las propiedades de rasgado.

Al añadir la fase dispersa, LDPE5 al 20%, se produce un aumento considerable en la anisotropía al rasgado. La resistencia en la dirección transversal aumenta respecto a la resistencia que exhibían los LLDPE puros (aunque el aumento en la muestra con LLDPE3 es muy pequeño, debido a que esta matriz ya presentaba un valor muy alto por la fracción de alto peso molecular que posee), mientras que se produce una disminución importante en la dirección de máquina. Las fases dispersas se extenderán en la dirección de flujo en el proceso de extrusión-soplado, dificultando el rasgado en la dirección transversal y favoreciéndolo en la dirección de máquina. En valor absoluto, al igual que ocurre con las matrices, la mezcla cuya matriz es LLDPE3 presenta una mayor resistencia; sin embargo, si se calcula el índice de anisotropía para ambas mezclas el resultado es similar, alrededor de 0.5. Es decir, rasgar las mezclas en la dirección transversal es aproximadamente el doble de costoso que hacerlo en la dirección de máquina. Por lo que, a diferencia de la resistencia al impacto, en este caso el aumento de anisotropía es el mismo y parece depender únicamente de la fase dispersa. La distinta interacción que se establece entre el LDPE y la matriz no parece influir en la resistencia al rasgado.

III.2.2.c. Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas junto con las mecánicas son las propiedades más importantes para este tipo de materiales ya que de ellas van a depender sus posibles aplicaciones. Dentro de este tipo de propiedades, Dow® Chemical Ibérica, S.L. ha proporcionado los datos de turbidez y brillo, para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20%.

La turbidez se define como el porcentaje del total de la luz transmitida que se desvía más de 2.5° en la dirección del haz primario. Mientras que el brillo depende de cómo se desvía la luz; un material con brillo desvía la luz coherentemente, es decir, siempre en la misma dirección. El brillo es un fenómeno superficial que depende de la suavidad de la superficie del material. En la **Figura III.27** están representadas estas dos propiedades. Las propiedades ópticas vienen determinadas por la superficie de los

materiales, una superficie rugosa genera películas turbias y con poco brillo en la zona del visible.

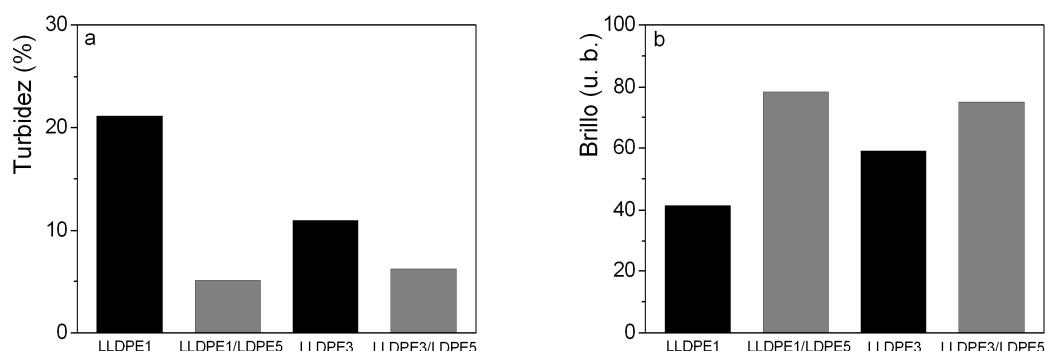


Figura III.27. Propiedades ópticas para las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 (barras negras) y sus respectivas mezclas con LDPE5 al 20% (barras grises). a) Turbidez; b) Brillo. Datos suministrados por Dow® Chemical Ibérica, S.L.

Los LLDPE poseen buenas propiedades mecánicas, sin embargo una de las razones por las que se mezclan con los LDPE es precisamente mejorar las propiedades ópticas, como queda palpable en la **Figura III.27**. Dentro de los LLDPE, el metaloceno tiene unas propiedades pésimas, el porcentaje de turbidez es del 21%, prácticamente el doble que su compañero, el LLDPE3, que tampoco se caracteriza por tener poca turbidez. Lo mismo sucede con el brillo, que también es bastante peor en el LLDPE1 que en el LLDPE3, lo que está indicando que la superficie es bastante más rugosa en el metaloceno. Johnson y col.^{68,69} han realizado un estudio muy interesante que relaciona las propiedades ópticas en este tipo de materiales con las características del material en el fundido. Como en los **capítulos IV y V** se va a realizar un estudio exhaustivo de estos materiales, se volverá a tratar con mayor profundidad las propiedades ópticas (**sección V.3**), de manera que se pueda realizar un tratamiento análogo al que han establecido Johnson y col.^{68,69}

Como se esperaba, en el caso de las mezclas se produce una mejora significativa. Sin embargo, los resultados obtenidos resultan sorprendentes y la mejora no se produce por igual en ambas matrices. La disminución de la turbidez que se produce, al añadir únicamente un 20% de LDPE5 al LLDPE1 es espectacular. La

mezcla tiene una turbidez que equivale a un 25% de la turbidez que posee la matriz pura. Cuando la matriz es LLDPE3, se produce una disminución importante pero no llega a ser del 50%, respecto al LLDPE3. Es decir, el LLDPE1 es un material con unas propiedades ópticas muy malas, pero al mezclarlo con LDPE5 origina unas películas que tienen unas propiedades ópticas muy buenas, mejores incluso que la mezcla LLDPE3/LDPE5. Al igual que ocurre con la resistencia al impacto, la distinta interacción que se origina en las mezclas juega un papel importante en las propiedades ópticas del sistema. Según estos resultados, una interacción débil entre el LLDPE y LDPE, parece ser la mejor combinación para lograr unas propiedades ópticas excelentes.



Capítulo IV. Estudio del Estado

Fundido: Polímeros Puros

IV. Estudio del Estado Fundido: Polímeros Puros

Los dos capítulos siguientes van a comprender el estudio de las propiedades viscoelásticas en el estado fundido de los polímeros puros y las mezclas. Se aplicarán técnicas reológicas, tanto en el régimen lineal como en el no lineal, para conocer el comportamiento en el fundido de los polímeros puros y relacionarlo con la dinámica molecular y las propiedades de las mezclas, para lo que se aplicarán modelos que proporcionen información sobre la morfología de las mismas. Se intentará buscar una respuesta al distinto comportamiento que se ha encontrado en el **capítulo III** según el tipo de matriz empleado. En el **capítulo IV** se realiza un estudio previo de los polímeros puros, necesario para comprender el comportamiento de las mezclas, que es el objetivo fundamental de esta Tesis.

IV.1. Principio de Superposición Tiempo Temperatura

En primer lugar se va a describir el principio de superposición tiempo y temperatura, desarrollado por Mavridis and Shroff.¹⁵¹ Se han realizado medidas a diferentes

temperaturas y en base a este principio se han desplazado los datos a una temperatura de referencia ($T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se eligió esta temperatura porque la mayoría de los datos de la literatura están superpuestos a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al aplicar este principio se consiguen dos objetivos. En primer lugar, extender el intervalo de frecuencias o tiempos en la curva experimental a la temperatura de referencia. Esta aplicación es de gran utilidad si se tiene en cuenta que interesan medidas a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a esta temperatura la mayoría de los polímeros presentados en este trabajo comienzan a degradarse por lo que las medidas no se pueden prolongar durante mucho tiempo. Y en segundo lugar, a partir de los factores de desplazamiento que se obtienen, se puede determinar la dependencia de las variables reológicas con la temperatura y obtener información acerca de la arquitectura molecular, o más concretamente de la topología, del polímero. Para cada temperatura se obtienen los coeficientes de desplazamiento horizontal, a_T , y vertical, b_T , y a partir de éstos se pueden calcular las energías de activación de flujo. El desplazamiento horizontal se relaciona con la energía de activación de flujo horizontal (E_{aH}) y de manera análoga el desplazamiento vertical se relaciona con la energía de activación de flujo vertical (E_{aV}). En la **Figura IV.1** se muestra de manera esquemática la determinación de a_T , el factor de desplazamiento horizontal, a partir del ángulo de desfase para uno de los materiales estudiados.

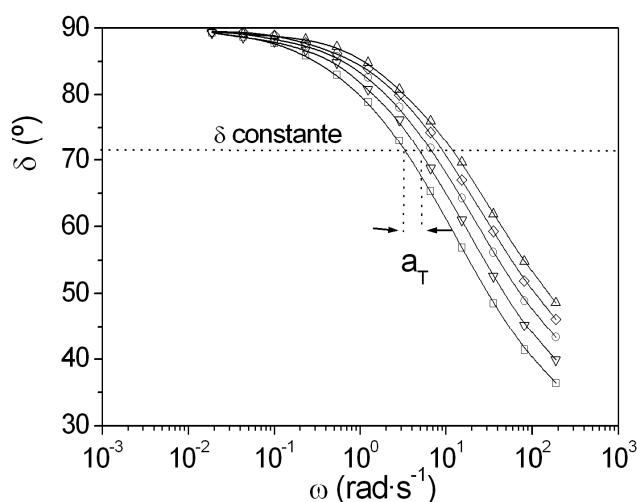


Figura IV.1. Representación para el LLDPE1, del ángulo de desfase frente a la frecuencia angular a diferentes temperaturas. Obtención del factor de desplazamiento horizontal (a_T).

Una vez llevado a cabo el desplazamiento horizontal de las curvas, se lleva a cabo el cálculo de los factores verticales, b_T , si es necesario, de una representación análoga del módulo complejo, $|G^*|$.

La expresión más común para describir la dependencia de las propiedades reológicas con la temperatura, en sistemas poliméricos, es la ecuación de William-Landel-Ferry (WLF).¹⁵² Esta expresión es aplicable al intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura de transición vítrea T_g , y $T_g + 100$ °C, que en el caso del PE y a las temperaturas a las que se ha realizando el presente estudio, en esta zona se puede aproximar a una expresión tipo Arrhenius, según se expresa en las **Ec. IV.1** y **Ec. IV.2**:

$$a_T = \frac{\omega_{TR}}{\omega_T} = \exp\left(\frac{E_{aH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) \quad \text{Ec. IV.1}$$

$$b_T = \frac{G_{TR}^*(\omega)}{G_T^*(\omega)} = \exp\left(\frac{E_{aV}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) \quad \text{Ec. IV.2}$$

donde ω es la frecuencia de oscilación, $|G^*|$ es la magnitud del módulo complejo, R es la constante universal de los gases ideales, T es la temperatura experimental expresada como temperatura absoluta (K) y T_R es la temperatura de referencia (K). A partir de los valores de los coeficientes de desplazamiento se puede, mediante las **Ec. IV.1** y **Ec. IV.2**, calcular los valores de energía de activación de flujo. Estos valores están recogidos en la **Tabla IV.1** y permiten una primera clasificación de los materiales lineales y ramificados, entendiendo por ramificados los materiales que contienen LCB.

Tabla IV.1. Valores de las energías de activación de flujo (E_a) para los polímeros puros

Polímero	E_{aH} (kcal/mol)	E_{aV} (kcal/mol)	Polímero	E_{aH} (kcal/mol)	E_{aV} (kcal/mol)
Polietileno lineal de baja densidad			Polietileno de baja densidad		
LLDPE1	8.1 ± 0.1	0.6 ± 0.3	LDPE1	17.8 ± 0.5	2.9 ± 0.4
LLDPE2	8.8 ± 0.4	0.8 ± 0.4	LDPE2	17.3 ± 0.5	2.6 ± 0.3
LLDPE3	8.2 ± 0.5	0.7 ± 0.3	LDPE3	16.6 ± 1.0	1.2 ± 0.1
LLDPE4	7.8 ± 0.2	0.3 ± 0.2	LDPE4	15.8 ± 1.6	2.0 ± 0.8
Polipropileno			LDPE5	21.7 ± 1.5	3.3 ± 0.6
PP	12.0 ± 0.9	0.6 ± 0.2	LDPE5b	17.6 ± 0.3	2.6 ± 0.6
Copolímeros polietileno-polipropileno			Polietileno de alta densidad		
CoEP1	10.7 ± 0.3	-0.5 ± 0.1	HDPE1	7.1 ± 0.1	0.5 ± 0.3
CoEP2	11.8 ± 0.7	-0.9 ± 0.5	HDPE2	7.3 ± 0.1	0.7 ± 0.2

Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) presentan en general valores de E_{aH} alrededor de 7.5 - 8.5 kcal/mol,^{39,153} valores característicos de PE lineales (sin ramificaciones de cadena larga) con un moderado número de ramificaciones de cadena corta (alrededor de 15 CH₃/1000 C átomos). No presentan signos de complejidad termorreológica ya que los factores de desplazamiento vertical b_T son próximos a la unidad y su E_{aV} es muy baja y cercana a cero. Todos los LLDPE que forman la matriz de las mezclas tienen el valor esperado para este tipo de materiales. En el caso de los polietilenos de baja densidad (LDPE), los valores E_{aV} toman valores entre 2 - 3 kcal/mol, lo que es síntoma de complejidad termorreológica. Los valores de E_{aH} son más altos que en el caso de los LLDPE, alrededor de 15.0 - 20.0 kcal/mol, como corresponde a las especies con gran número de ramificaciones de cadena larga. Mavridis y Shroff definen la complejidad termorreológica como la cualidad que se presenta en aquellos sistemas en los que el estado de enmarañamientos depende de la temperatura.¹⁵¹ En el caso de los polímeros con

ramificaciones largas surge como consecuencia del distinto mecanismo de relajación en el entorno de cadenas enmarañadas que las moléculas ramificadas tienen con respecto a las lineales.¹⁵⁴ Para los polietilenos de alta densidad (HDPE), los valores que se encuentran en la literatura para E_{aH} varían entre 6 - 7 kcal/mol.¹⁵⁵ En el caso de las muestras de HDPE estudiadas en este trabajo los valores son ligeramente superiores, posiblemente debido a la presencia de ramificación hexilo (comonómero 1-octeno) que se introduce en la polimerización para el control de la densidad. Para el polipropileno (PP) y los copolímeros de etileno/propileno (CoPP1 y CoPP2) los valores que se encuentran son más altos y varían entre 8.8 - 12 Kcal/mol, posiblemente dependiente de la tacticidad y del contenido en propileno.¹⁵⁶ La elevación que se produce en los valores de la energía de activación en este caso es debida al considerable aumento que se produce de átomos de carbono que no forman parte de la cadena principal (cada dos átomos de carbono).

IV.2. Análisis de la Respuesta Viscoelástica

La respuesta viscoelástica lineal obtenida en los distintos materiales a diferentes temperaturas se ha desplazado tanto en frecuencias como en módulos, mediante el uso de los parámetros a_T y b_T descritos en la sección anterior, con objeto de obtener una curva maestra para cada material a la temperatura de referencia ($T_R = 190\text{ °C}$). En todos los casos el solapamiento de los datos es excelente, incluso en aquellos materiales que presentan complejidad termorreológica, tal y como se observa en la **Figura IV.2**, donde se representa para el material LLDPE1, la superposición de distintas variables reológicas a cinco temperaturas, como es el caso de los módulos dinámicos, **Figura IV.2a** y la viscosidad dinámica ($\eta' = G''/\omega$) y la componente fuera de fase de la viscosidad compleja ($\eta'' = G'/\omega$), en la **Figura IV.2.b**. La superposición es excelente en todos los casos, incluso cuando se analizan las viscosidades que son magnitudes extremadamente sensibles.

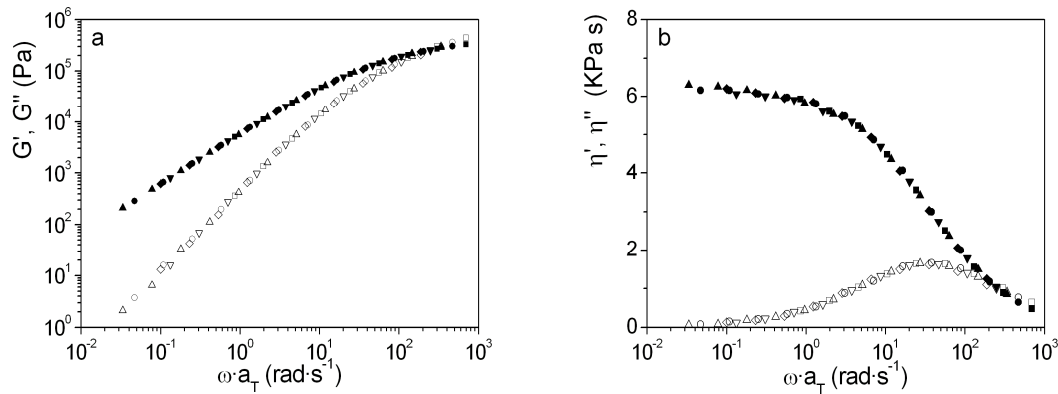


Figura IV.2. Superposición para el material LLDPE1 a la $T_R = 190\text{ °C}$. a) Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación; los símbolos huecos representan el módulo elástico (G') y los rellenos el módulo viscoso (G''). b). Representación de la viscosidad dinámica (η') (símbolos rellenos) y la componente fuera de fase de la viscosidad compleja (η'') (símbolos huecos) frente a la frecuencia de oscilación. Los diferentes símbolos, en ambas figuras, se corresponden con las diferentes temperaturas: (\square) 130 °C, (\circ) 145 °C, (\triangle) 160 °C, (∇) 175 °C y (\diamond) 190 °C.

Se va a analizar el efecto que ejerce sobre las propiedades reológicas en el régimen lineal, la distinta arquitectura molecular que hay representada en estos materiales, prestando atención al efecto que producen las ramificaciones de cadena larga (LCB); la distribución de pesos moleculares (MWD); los distintos procesos de síntesis; y el peso molecular (M_w).

IV.2.1. Viscosidad

En primer lugar se va a considerar la función viscosidad. Esta propiedad reológica es muy sensible a la arquitectura molecular del material, viéndose muy afectada tanto por la MWD como por la presencia de LCB. En el tipo de experimentos que se han realizado en este trabajo, se obtiene el módulo de viscosidad compleja, $|\eta^*|$. La viscosidad compleja para los materiales pseudoplásticos, disminuye con la frecuencia de oscilación y en el límite de bajas frecuencias alcanza un valor constante, que se denomina viscosidad Newtoniana (η_0) (Ec. IV.3).

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} |\eta^*(\omega)| \quad \text{Ec. IV.3}$$

En algunas ocasiones, el valor de η_0 resulta inaccesible experimentalmente. Sin embargo, es posible realizar ajustes de las curvas experimentales a modelos. En el caso de poliolefinas puras, el modelo de Cross (**Ec. IV.4**) describe muy bien la respuesta experimental.¹⁵⁷ A partir de este modelo, además de la viscosidad Newtoniana, se obtiene otro parámetro muy significativo como es el tiempo de relajación (τ_0):

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{1 + (\omega\tau_0)^A} \quad \text{Ec. IV.4}$$

dónde A es el exponente de la ley potencial que describe la dependencia de la viscosidad con la frecuencia de oscilación a frecuencias elevadas. El ajuste de Cross no es el único procedimiento para obtener este parámetro a partir de la respuesta experimental, a lo largo de este trabajo también se va a emplear el método de Cole-Cole. Este método se desarrolló para los espectros de relajación en medidas dieléctricas, sin embargo Lanfray y Marin lo adaptaron a la respuesta viscoelástica y consiste en una representación de la parte real (η') e imaginaria (η'') de la viscosidad compleja, $\eta^*(i\omega)$.¹⁵⁸ Como se puede apreciar en la **Figura IV.3** la representación de η'' frente a η' es un arco semicircular que viene descrito por tres parámetros: η_0 , se obtiene de la intersección del arco circular con el eje de la parte real (cuando $\eta'' = 0$), y es una extrapolación de los datos experimentales; τ_0 , el tiempo de relajación característico se corresponde con la frecuencia del máximo de la parte imaginaria (η''), ($\tau_0 = 1/\omega_{\max}$); y por último también se puede definir un ángulo α , que es un parámetro de dispersión, que describe la anchura de la distribución de los tiempos de relajación. La ecuación de Cole-Cole es análoga a la de Cross, como se ve en la **Ec. IV.5**.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad \text{Ec. IV.5}$$

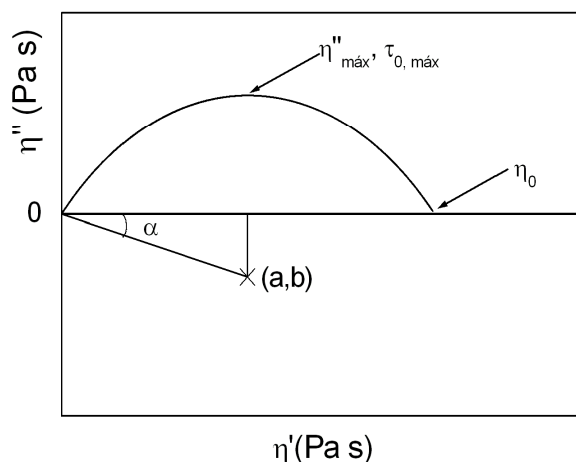


Figura IV.3. Representación esquemática del ajuste de Cole-Cole. En la gráfica se muestran los parámetros que se obtienen a partir de esta representación. El punto (a, b) es el centro del arco circular.

Para los polímeros puros no se van a encontrar diferencias significativas en los valores de η_0 obtenidos mediante ambos métodos. En la **Figura IV.4** se comparan tres polímeros diferentes, con valores de viscosidad Newtoniana similares (6 - 9 kPa·s). Los tres polímeros exhiben el comportamiento pseudoplástico característico de los materiales poliméricos termoplásticos, en los que el módulo de la viscosidad compleja disminuye con la frecuencia de oscilación. Uno de ellos es un LDPE y los otros dos son LLDPE; entre estos últimos, el LLDPE1 ha sido obtenido mediante catálisis de centro activo único, lo que proporciona índices de polidispersidad muy bajos, alrededor de 2, y el LLDPE3 tiene una polidispersidad mayor ya que ha sido obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo de Cross definido en la **Ec. IV.4**. En la **Figura IV.4** también se indica donde están localizados los valores inversos de frecuencia correspondientes a los tiempos de relajación característicos de los materiales obtenidos mediante el ajuste, τ_0 . Estos valores coinciden con el punto en el que se produce el paso de comportamiento Newtoniano (valor constante de la viscosidad a baja frecuencia) a no-Newtoniano (dependencia de la viscosidad con la frecuencia).

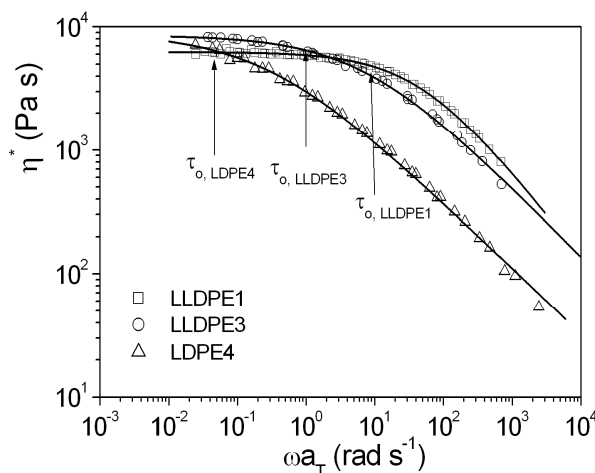


Figura IV.4. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo de Cross.

En la **Tabla IV.2** se muestran algunas variables reológicas obtenidas para los polímeros puros estudiados. Hay que indicar, que en todos los casos la reproducibilidad de la medida es muy buena y el error entre medidas independientes es menor al 5%, cuando en la **Tabla IV.2** aparecen errores, como en el caso de η_0 y τ_0 , estos se refieren al error del ajuste por el que se ha obtenido la magnitud. A pesar de que los valores de viscosidad obtenidos para los polímeros comparados en la **Figura IV.4** son similares, los obtenidos para los tiempos de relajación son muy distintos, observándose diferencias de hasta dos órdenes de magnitud (τ_0 varía entre 0.025 y 3.54 s). El tiempo de relajación que se obtiene a partir del ajuste de Cross, está relacionado con el tiempo promedio de relajación macromolecular. Que el polímero LDPE4 tenga un valor tan elevado de τ_0 se explica por la presencia de ramificaciones de cadena larga (LCB), que hacen que el material vea imposibilitada su respuesta (reptación) al mecanismo de deformación y necesite más tiempo para relajarse completamente. También hay que destacar que en el caso del LDPE4, la dependencia de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación es muchísimo más acusada que en el caso de los LLDPE. Este comportamiento es el habitual, ya que las LCB y las distribuciones de peso molecular anchas características de estos materiales, además de aumentar τ_0 y η_0 , exaltan el comportamiento pseudoplástico,

produciendo una disminución más brusca de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación, cuando se comparan materiales de pesos moleculares similares.¹⁵⁹ Los otros dos polímeros de la **Figura IV.4** son LLDPE, por lo que las diferencias que se encuentran no son atribuibles a las ramificaciones largas; ya que los dos materiales carecen de las mismas, como se ha comprobado a partir de los valores de E_a . Por otro lado, las diferencias existentes entre las ramificaciones cortas de 4 a 6 átomos de C (el LLDPE1 tiene 1-hexeno como comonómero, mientras que el LLDPE3 tiene 1-octeno) no han de producir un efecto apreciable en la respuesta viscoelástica.¹⁶⁰ En este caso, hay que responsabilizar de las diferencias entre ambos a los distintos procesos de síntesis, que causan diferencias en la distribución de peso molecular. El LLDPE1 muestra un comportamiento Newtoniano, característico de polímeros lineales metalocénicos con una distribución estrecha de pesos moleculares. Por el contrario, el LLDPE3 exhibe un comportamiento pseudoplástico más marcado y el valor característico de τ_0 es un orden de magnitud mayor, como se espera en un LLDPE sintetizado mediante catálisis Ziegler-Natta debido a su mayor polidispersidad. El aumento de la polidispersidad en un sistema produce un efecto en el mismo sentido que las ramificaciones largas. Esto explica porqué el LLDPE3 muestra una curva un poco más achatada y su comportamiento pseudoplástico se inicia a valores de frecuencia más bajos.

Otro ejemplo de diferencias atribuibles a los distintos procesos de síntesis se muestra en la **Figura IV.5**, dónde se comparan dos LDPE con valores de IF similares (0.9 y 0.8 g/10min, tal y como se aprecia en la **Tabla II.2**). La muestra LDPE2, se ha obtenido a partir de un proceso de autoclave, mientras que la muestra LDPE5, se ha obtenido por un proceso tubular. Como los dos polímeros pertenecen a la familia de los LDPE y contienen LCB, las diferencias existentes no van a ser tan exageradas como si se compara con un LLDPE carente de LCB. Se puede observar que en la zona de altas frecuencias, el comportamiento es idéntico, pero a medida que se aproxima la región terminal a frecuencias bajas, las diferencias entre ambos son importantes. La muestra producida en autoclave alcanza un valor de viscosidad Newtoniana que duplica el valor alcanzado por el LDPE tubular. En la siguiente sección se volverá a hablar más detalladamente de las diferencias encontradas en materiales obtenidos mediante estos dos métodos de síntesis.

Tabla IV.2. Características reológicas de los materiales puros estudiados, a $T_R=190^\circ\text{C}$.

Polímero	η_0 (Pa·s) ^a	τ_0 (s) ^a	ω_c (rad/s) ^b ($\pm 5\%$)	G_c (kPa) ^b ($\pm 5\%$)	E_R ($\pm 5\%$)
LLDPE1	6270 \pm 30	0.021 \pm 0.001	267.2	270.0	0.21
LLDPE2	6600 \pm 30	0.069 \pm 0.002	260.0	201.2	0.88
LLDPE3	8690 \pm 40	0.149 \pm 0.005	219.4	162.4	1.34
LLDPE4	10560 \pm 70	0.337 \pm 0.012	97.7	104.0	1.86
LDPE1	30100 \pm 450	15.2 \pm 0.7	12.0	15.4	4.85
LDPE2	25600 \pm 310	11.6 \pm 0.2	6.5	11.0	5.80
LDPE3	13290 \pm 265	4.99 \pm 0.38	35.3	20.1	5.11
LDPE4	8880 \pm 170	3.54 \pm 0.28	57.0	20.2	5.35
LDPE5	12235 \pm 145	1.75 \pm 0.09	19.9	19.5	3.11
HDPE1	2965 \pm 7	0.071 \pm 0.001	n.d. ^c	n.d. ^c	1.60
HDPE2	1190 \pm 4	0.014 \pm 0.001	n.d. ^c	n.d. ^c	0.86
PP	7925 \pm 25	0.590 \pm 0.010	27.5	30.0	2.35
CoPE1	8545 \pm 28	0.142 \pm 0.001	38.0	61.0	0.71
CoPE2	8980 \pm 25	0.127 \pm 0.002	35.0	57.0	0.83

^a Valores obtenidos a partir del ajuste de Cross, el error que se muestra es el error del ajuste.

^b Valores obtenidos experimentalmente, a partir de la representación gráfica de los módulos dinámicos (G' , G''). La variación experimental encontrada entre medidas independientes de este tipo es inferior al 5%.

^c No se observa el punto de corte experimentalmente. Esto se debe a su bajo peso molecular.

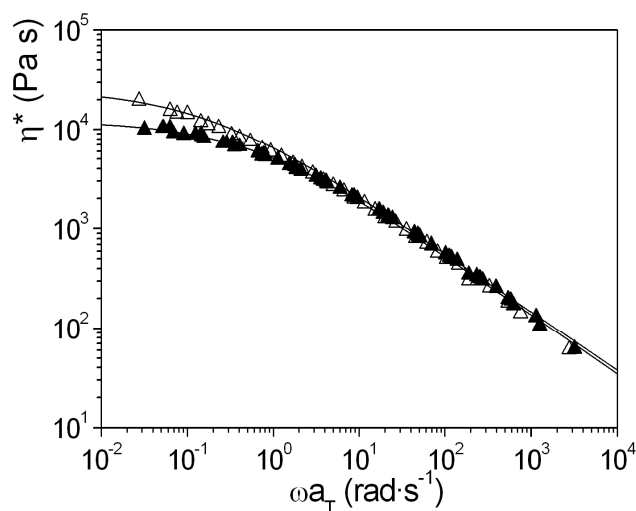


Figura IV.5. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Efecto de la distinta arquitectura molecular en los LDPE debida a los distintos procesos de síntesis; LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (Δ); LDPE5 (IF= 0.8, tubular) (\blacktriangle). Las líneas continuas representan el ajuste de Cross.

Otro factor a tener en cuenta es la influencia del peso molecular. Para aislar este efecto, en la **Figura IV.6** se han comparado tres materiales que carecen de LCB y que han sido obtenidos mediante procesos Ziegler-Natta, por lo que la MWD va a ser similar en todos los casos y por tanto, en este ejemplo es equivalente hablar de índice de fluidez (IF) o M_w . El material LLDPE3, tiene mayor cantidad de ramificaciones laterales cortas que los HDPE, pero estos contenidos de este tipo de ramificaciones no afectan a las propiedades del estado fundido (salvo a la energía de activación), por lo que realmente los tres materiales son comparables. En polímeros lineales, sin ramificaciones largas, la viscosidad Newtoniana está directamente relacionada con el M_w , por lo que variar el M_w produce cambios muy importantes en la misma, pero también los induce en el comportamiento pseudoplástico. El material de menor valor de IF, el LLDPE3, inicia su comportamiento no Newtoniano a valores más bajos de frecuencia de oscilación. Y lo mismo ocurre con los HDPE, al disminuir el M_w , la meseta (*“plateau”*) se alcanza a una frecuencia de oscilación más alta. Por lo que un aumento del M_w origina un comportamiento pseudoplástico mas acusado en la ventana de frecuencias a la que se tiene acceso experimentalmente. Se observa, por tanto, claramente que la disminución en los valores de IF (o alternatively el aumento del

peso molecular), produce un aumento considerable de la viscosidad newtoniana y el tiempo de relajación, tal y como prevé la teoría de reptación para polímeros lineales (sin ramificaciones de cadena larga).

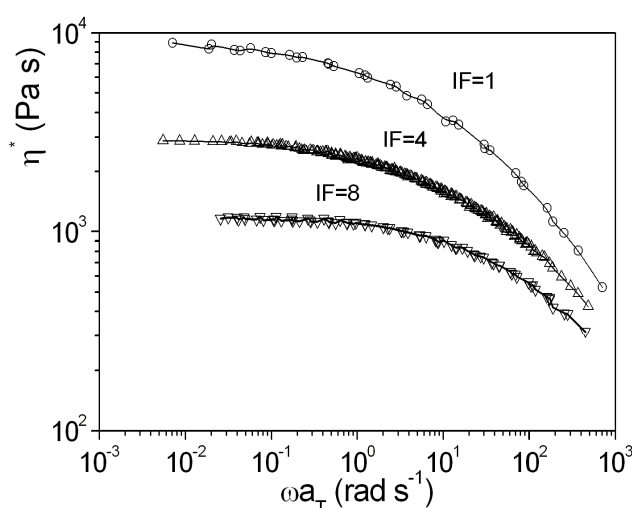


Figura IV.6. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R=190$ °C. Efecto de la arquitectura molecular debido al peso molecular. Representación de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para una serie de materiales Ziegler-Natta: LLDPE3 (○); HDPE2 (△); HDPE1 (▽).

Hasta ahora, en todos los casos, los materiales comparados presentan una estructura química similar. En la siguiente figura (**Figura IV.7**), se va a evaluar el efecto, sobre las propiedades viscoelásticas, que producen los cambios en dicha estructura molecular. Se han comparado un PP, un copolímero de etileno/propileno (CoPP1), y un PE. El PE elegido es el LLDPE1. Los tres materiales, alcanzan valores de viscosidad Newtoniana muy parecidos, pero sí se observan diferencias en la variación de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación. El PP presenta el mayor tiempo de relajación, lo que se puede atribuir a la mayor rigidez de las cadenas poliméricas, que al contener unidades metilo cada dos átomos de carbono, provocaría una ralentización de los mecanismos de relajación. El material LLDPE1 es mucho más flexible (ya que previsiblemente contiene menores cantidades de ramificaciones debidas al comonómero 1-hexeno). Como es de esperar, el material CoPP1 presenta un comportamiento intermedio entre los dos polímeros anteriores.

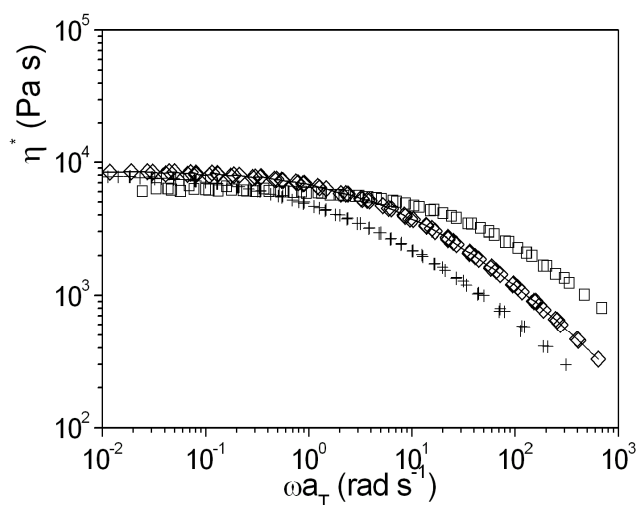


Figura IV.7. Curvas de viscosidad compleja a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Efecto de la arquitectura molecular debido a la diferente estructura química, (comonomero propileno). Representación de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación: LLDPE1 (\square); CoPP1 (\diamond); PP (+).

Y para finalizar el estudio de la viscosidad compleja, se va a evaluar el efecto de la heterogeneidad molecular. En la **Figura IV.8** aparecen los cuatro LLDPE estudiados. En la **Figura IV.8.a** está representado el módulo de la viscosidad compleja. Se pueden diferenciar dos grupos, el constituido por el LLDPE1, como ejemplo de polímero homogéneo, obtenido por catálisis metalocénica (símbolos lleno) y el resto de polietilenos lineales obtenidos por catálisis Ziegler-Natta, del LLDPE2 al LLDPE4, también lineales según sus valores de E_a (**Tabla IV.1**). En el caso del LLDPE1, se observa que es el que posee menor comportamiento pseudoplástico y es el que alcanza un valor constante de viscosidad a la frecuencia más baja. En el resto de LLDPE Ziegler Natta, también se observa un aumento, desde LLDPE2 a LLDPE4, en la viscosidad Newtoniana que va ligado al aumento en el tiempo de relajación. Sin embargo, la viscosidad compleja no es la magnitud que mejor refleja las diferencias entre ambos. En la **Figura IV.8.b** está representada la parte real de la viscosidad compleja denominada viscosidad dinámica, η' , en esta gráfica sí se aprecian mucho mejor las diferencias entre los LLDPE. En la zona de altas frecuencias, no existen diferencias entre los LLDPE Ziegler-Natta, sin embargo al disminuir la frecuencia las diferencias se van haciendo más acusadas.

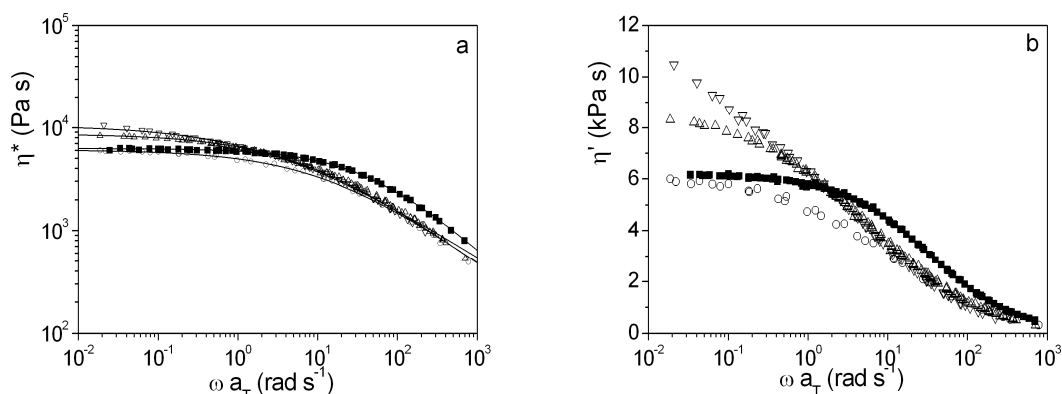


Figura IV.8. Efecto de la heterogeneidad molecular de los LLDPE a la $T_R = 190$ °C. a) Viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación. b) Viscosidad dinámica frente a la frecuencia de oscilación. Los símbolos en ambas figuras representan: LLDPE1 (■); LLDPE2 (○); LLDPE3 (△); LLDPE4 (▽).

En la **Figura IV.9.a** se representa la parte imaginaria de la viscosidad compleja, que se conoce como componente fuera de fase de la viscosidad, η'' . Esta magnitud es extremadamente sensible a la arquitectura molecular. Cuando un polímero es homogéneo, la representación de η'' sigue una distribución gaussiana, de manera análoga a la distribución de pesos moleculares. Una respuesta asimétrica se asocia a distintas poblaciones de especies moleculares. Si no se dispone de la distribución de pesos moleculares de los materiales, el uso de la representación de η'' frente a la frecuencia de oscilación es de gran utilidad. En la **Figura IV.9.a** están representados los cuatro LLDPE y se observa claramente el orden creciente de heterogeneidad molecular. El LLDPE1 es un material homogéneo cuya respuesta se ajusta perfectamente a un comportamiento gaussiano; los materiales Ziegler-Natta exhiben una distribución viscolástica claramente asimétrica. Si la respuesta experimental de los LLDPE se intenta explicar como suma de gaussianas, siendo una de ellas la que corresponde al LLDPE1, a medida que aumente la heterogeneidad del sistema, lo hará la segunda contribución. Esto es lo que se refleja en la **Figura IV.9.b**. Se observa que el material más homogéneo de la familia Ziegler-Natta, se puede explicar con una contribución que supone únicamente el 12% de la respuesta. Esta contribución va aumentando hasta llegar al LLDPE4, cuya respuesta experimental es tan ancha y

compleja que se necesitan tres gaussianas para poder explicarla. La suma de las dos gaussianas adicionales supone prácticamente la mitad de la respuesta experimental.

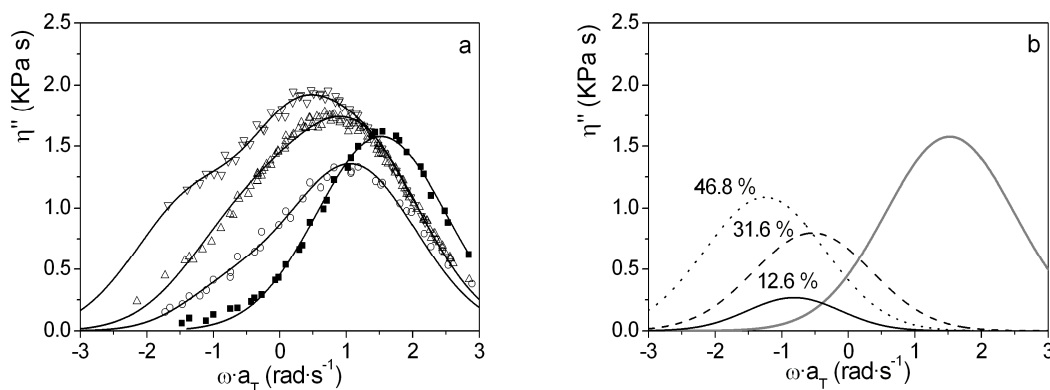


Figura IV.9. Efecto de la heterogeneidad molecular de los LLDPE a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) Componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación: LLDPE1 (■); LLDPE2 (○); LLDPE3 (△); LLDPE4 (▽). Las líneas representan el ajuste obtenido como suma de gaussianas. b) Ajuste a partir de suma de gaussianas para la viscosidad fuera de fase de la viscosidad compleja. La línea gris representa la contribución del LLDPE1. Las líneas negras representan la contribución adicional necesaria para explicar la respuesta experimental: línea continua LLDPE2; línea discontinua LLDPE3; línea punteada LLDPE4.

Si se analizan los valores de τ_0 y η_0 de todos los polímeros puros del estudio, como se puede observar en la **Figura IV.10**, se diferencian dos grandes grupos. Por un lado, se puede apreciar claramente el grupo de los materiales con arquitectura molecular más compleja, que son los se encuentran, como era de esperar, todos los LDPE's, de los que se conoce que contienen una gran cantidad de ramificaciones de cadena larga. Por otro lado, se puede distinguir el grupo de los polímeros previsiblemente más homogéneos que carecen de LCB. Entre los polímeros más dispares de ambos grupos se encontrarían, en un extremo un polímero totalmente lineal, el HDPE1, con los valores de τ_0 y η_0 más bajos y en el otro el LDPE1 sintetizado en autoclave a alta presión y temperatura y con el valor más bajo de índice de fluidez. Por otro lado se observa que el LLDPE1 presenta el comportamiento esperado para polímeros lineales obtenidos mediante síntesis de centro activo único (línea continua). Tanto los copolímeros de etileno / propileno como el resto de LLDPE (LLDPE2 a LLDPE4), obtenidos mediante síntesis Ziegler-Natta, se alejan del comportamiento

lineal. A medida que aumenta la heterogeneidad de los LLDPE, aumenta la desviación respecto al comportamiento lineal.

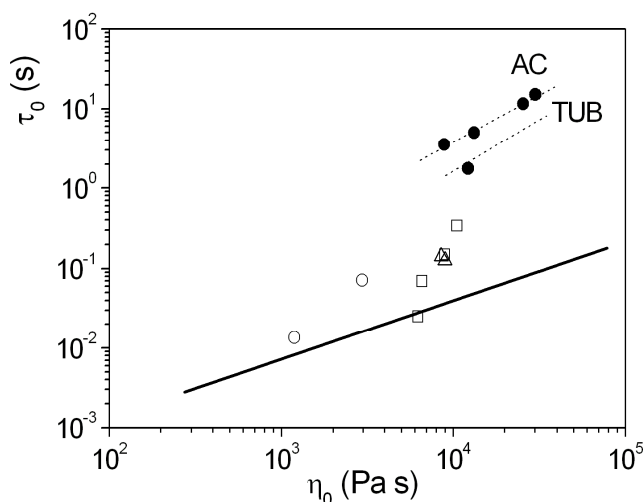


Figura IV.10. Representación del tiempo de relajación, τ_0 , frente a la viscosidad Newtoniana, η_0 , a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos se corresponden con los distintos grupos de polímeros de estudio: LLDPE (□); LDPE (●) (TUB = tubular y AC = autoclave); HDPE (○); CoPP (△); La línea continua representa el resultado de PE (lineales) obtenidos mediante síntesis de centro activo único.¹⁶¹

Comparando los valores de η_0 de los distintos materiales, se observa que los LDPEs presentan valores de η_0 que son aproximadamente entre 2 y 3 veces mayores que en los polímeros lineales. Según la teoría de la viscoelasticidad lineal, la viscosidad Newtoniana y el tiempo de relajación siguen una relación lineal, en el que la constante de proporcionalidad se denomina capacitancia en el estado estacionario, J_e^0 .¹⁶²⁻¹⁶⁶ Por ello, se podría esperar que el tiempo de relajación en los LDPEs fuera también entre 2 a 3 veces mayor en los LDPE que en los polímeros lineales. Sin embargo, experimentalmente se obtiene que los tiempos de relajación en los LDPEs son prácticamente dos órdenes de magnitud superiores a los polímeros lineales, y se observa que para un mismo valor de η_0 , el τ_0 en los polímeros ramificados llega a ser casi dos órdenes de magnitud superior al que presentan polímeros lineales (tal y como se puede apreciar en la **Figura IV.10**). Este es un ejemplo concreto de la gran influencia que ejercen las ramificaciones de cadena larga y cómo el tiempo de

relajación es tremendamente sensible a este parámetro molecular. La correlación lineal entre τ_0 - η_0 , sólo se cumple en polímeros lineales y con índices de polidispersidad bajos. Al introducir heterogeneidad en el sistema y/o pequeñas cantidades de LCB, se originan importantes desviaciones del comportamiento esperado.¹⁶¹

IV.2.2. Módulos Dinámicos

En la zona de bajas frecuencias, todos los materiales muestran la típica relajación de la zona terminal en las funciones de los módulos dinámicos; el módulo elástico ($G' \propto \omega^2$) y el módulo viscoso ($G'' \propto \omega$). Un parámetro de obtención inmediata y del que se puede obtener información del material es el módulo del punto de corte, (ω_c , G_c), entre G' y G'' , que define la transición entre el comportamiento viscoso ($G'' > G'$) y el comportamiento elástico ($G' > G''$). Los valores experimentales del punto de corte de todos los materiales, están recogidos en la **Tabla IV.2**. Esta variable reológica depende del peso molecular (M_w), de la distribución de pesos moleculares (MWD), de la estructura química de los polímeros^{41,167} y del contenido de ramificaciones de cadena larga.¹⁶⁸

A continuación, en las **Figura IV.11 - Figura IV.15**, se analizará nuevamente el efecto de las diferentes características de los polímeros, esta vez, sobre los módulos dinámicos de manera análoga al caso de la viscosidad, centrando la atención del estudio sobre el punto de corte (ω_c , G_c) y sobre el módulo elástico, G' , que es el módulo más sensible y dónde mejor se pueden apreciar diferencias entre los materiales estudiados. En la **Figura IV.11** se observa el efecto de los procesos de polimerización. En la **Figura IV.11.a** se compara el comportamiento de los dos LLDPE; LLDPE1 y LLDPE3 los dos LLDPE; LLDPE1 y LLDPE3. Las diferencias detectadas se pueden atribuir a la distribución de pesos moleculares. Entre estos dos polímeros, se observa una clara diferencia en el valor del módulo del punto de corte (G_c). El valor obtenido para el LLDPE1 es mayor, lo que indica que el material presenta un carácter líquido más marcado que el LLDPE3. Este comportamiento diferencia claramente a los materiales lineales obtenidos mediante centro activo único de los más heterogéneos obtenidos mediante otros tipos de síntesis, como es el caso del resto de LLDPE (LLDPE2 - LLDPE4). En la **Figura IV.11.b** se compara el comportamiento del polímero

lineal LLDPE1 con el LDPE2, que es el LDPE con un índice de fluidez similar al de LLDPE1. Se observa claramente que la muestra LDPE2 (y en general todas las muestras de LDPE) presenta un valor de G_c , aún menor, que los identifica como materiales de marcado carácter elástico. Las flechas de la **Figura IV.11.b** señalan el punto de corte. Pero es en el valor del módulo elástico, G' , en la zona de bajas frecuencias, donde las diferencias se hacen aún más acusadas. G' está relacionado con la elasticidad del sistema, y se puede observar que el LDPE presenta un valor de G_c muchísimo menor que lo identifica como un material claramente elástico. Pero es en el valor del módulo elástico, G' , en la zona de bajas frecuencias, donde las diferencias se hacen aún más acusadas. G' está relacionado con la elasticidad del sistema, y se puede observar en la **Figura IV.11.a** y **Figura IV.11.b** como la polidispersidad (LLDPE2 vs LLDPE1) y la LCB (LDPE2) origina sistemas mucho más elásticos.

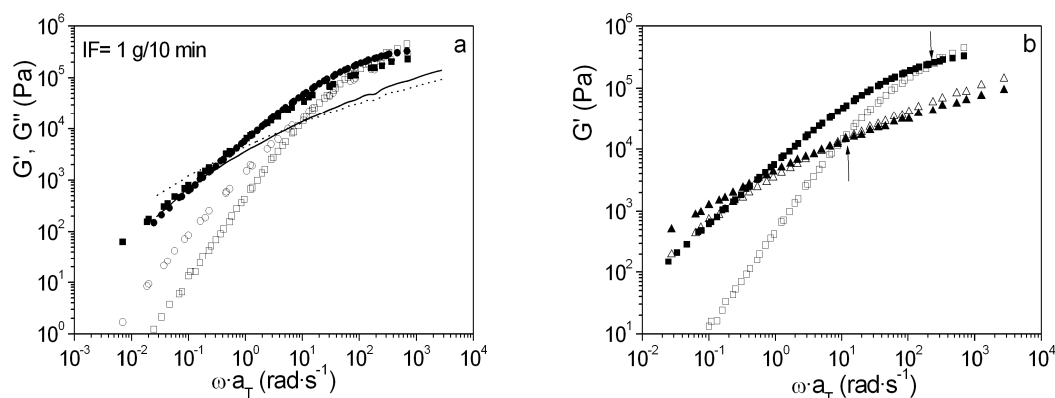


Figura IV.11. Efecto de la arquitectura molecular debida a los distintos procesos de síntesis, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación (símbolos huecos G'' y símbolos cerrados G'). a) LLDPE1, metaloceno (\square); LLDPE3 (\circ), Ziegler-Natta. b) LLDPE1, metaloceno (\square); LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (\triangle).

En la sección anterior se comentó que se analizarían nuevamente las diferencias entre los dos procesos de síntesis para la obtención de LDPE; el proceso de autoclave (como ejemplo, el LDPE2) y el proceso tubular (como ejemplo el LDPE5). Este efecto es el que se compara en la **Figura IV.12**. Como ya se ha comentado, aunque estos dos materiales tienen IF (M_w) muy similares, los valores de tiempo de relajación, τ_0 , y de energía de activación, E_{aH} , (ver **Tabla IV.1** y **Tabla IV.2**) muestran diferencias bastante significativas. El valor de τ_0 del LDPE de autoclave es bastante

superior al LDPE tubular (aproximadamente un factor de 3.5), mientras que su valor de energía de activación es menor. Estas diferencias ya han sido comentadas en la literatura por Graessley y colaboradores.¹⁶⁹ Otros estudios en disoluciones diluidas de LDPE's demostraron diferencias en la estructura molecular entre el LDPE tubular y el obtenido por autoclave.^{78,79,80,170} Según estos estudios, las muestras de LDPE obtenidas por un proceso de autoclave, tienen una estructura ramificada más compleja que los LDPE tubulares y han confirmado este resultado empleando resonancia magnética nuclear.

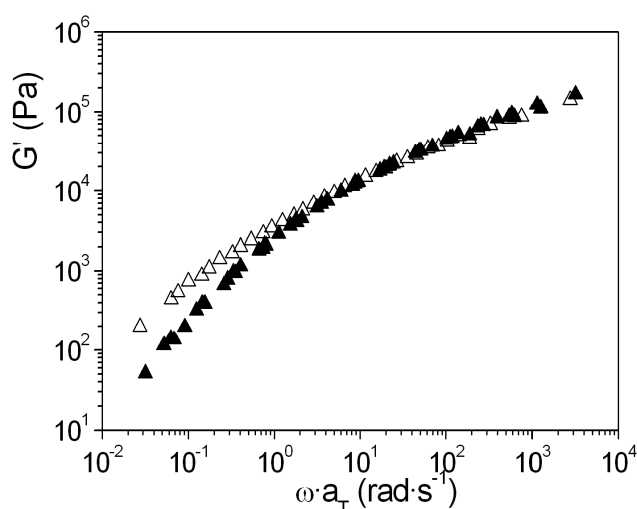


Figura IV.12. Efecto de la arquitectura molecular en los LDPE debida a los distintos procesos de síntesis, a la $T_R = 190$ °C. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación. LDPE2 (IF= 0.9, autoclave) (Δ); LDPE5 (IF= 0.8, tubular) (\blacktriangle).

La **Figura IV.12** muestra el módulo elástico para estas dos muestras. En la zona de bajas frecuencias, el LDPE de autoclave, tiene mayor carácter elástico que el LDPE tubular ($G'_{\text{Autoclave}} > G'_{\text{Tubular}}$). Este resultado sugiere que el LDPE obtenido por autoclave, tiene una distribución de tiempos de relajación muy ancha, que puede ser atribuida a una distribución de pesos moleculares ancha y/o a una estructura de ramificaciones de cadena larga bastante compleja, probablemente muy ramificada y jerarquizada, que recordaría a las estructuras dendríticas, que otorga a estos materiales propiedades elásticas muy importantes. Por el contrario, los LDPE tubulares

probablemente poseen una distribución de LCB más controlada, que recordaría a la estructura de los polímeros tipo peine.¹⁷¹

A continuación, se va a evaluar el efecto que ejerce el peso molecular, M_w . Cuando en un material, en el transcurso del experimento no se alcanza el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso, es sintomático de un material con peso molecular muy bajo (comportamiento tipo líquido en la ventana de frecuencias accesible). Precisamente esto es lo que se ha observado en las dos muestras de HDPE. En la **Figura IV.13** están representados estos materiales junto con el LLDPE3 (los tres polímeros están obtenidos mediante catálisis Ziegler-Natta). La forma paralela de las curvas sugiere que la distribución de especies moleculares es similar en todos los casos y que las diferencias entre estos tres materiales solo son atribuibles al peso molecular. Al aumentar el valor de IF del material (o alternatively al disminuir el M_w), el carácter elástico del material también disminuye.

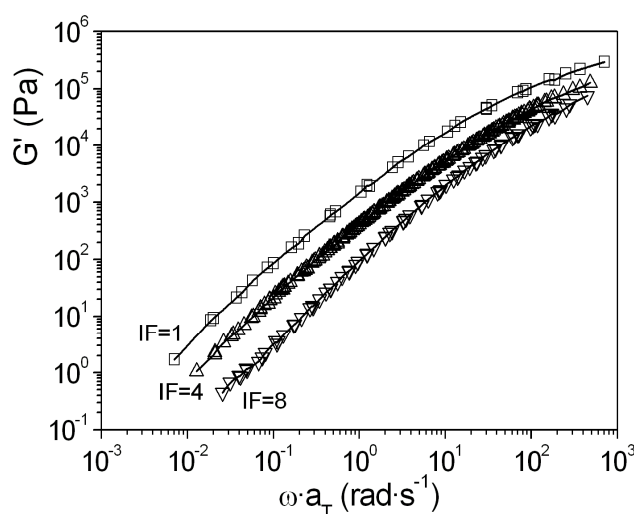


Figura IV.13. Efecto de la arquitectura molecular debido al peso molecular.(IF), a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación para una serie de materiales Ziegler-Natta; LLDPE3 (○); HDPE2 (△); HDPE1 (▽).

Después del análisis del peso molecular, en la **Figura IV.14** se analiza la estructura química. La estructura química del polipropileno, hace que las cadenas sean menos flexibles, por lo que a una temperatura dada, los tiempos de relajación

aumentan. Un aumento del tiempo de relajación es equivalente a un aumento en la elasticidad cuando se comparan polímeros de similar viscosidad. En la **Figura IV.14** se aprecia claramente este efecto, como el módulo elástico del PP es superior a baja frecuencia que en el caso de CoPP1 y el LLDPE1. De nuevo se observan variaciones, en el mismo sentido que en el punto de corte, G_c . Como se puede observar, el punto de corte en el PP es acusadamente inferior al que se obtienen en el CoPP1 y en el LLDPE1.

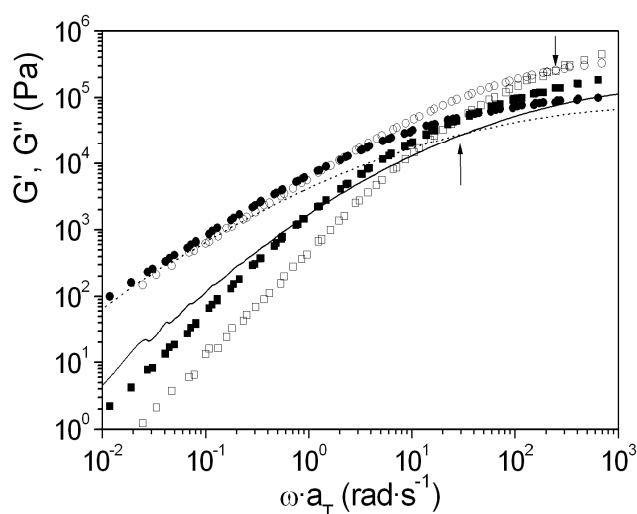


Figura IV.14. Efecto de la arquitectura molecular debido a la diferente estructura química, a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos frente a la frecuencia de oscilación; Los símbolos huecos representan al LLDPE1, $G'(\square)$ y $G''(\circ)$; símbolos cerrados representan al CoPP1, $G'(\blacksquare)$ y $G''(\bullet)$; las líneas representan al PP, línea continua componente G' y la discontinua la G'').

Para concluir el estudio de los módulos dinámicos, se va a analizar en la **Figura IV.15** el efecto de las ramificaciones de cadena. Como se ha venido comentando en esta memoria, las LCB originan cambios muy llamativos en el estado fundido, en este caso el aumento que provocan en la elasticidad del sistema es muy importante. En la figura se representan varios LDPE de autoclave y el LLDPE1, que carece de LCB. A medida que aumenta la cantidad de LCB, se dispara la elasticidad del sistema. Este es el caso de los LDPE.

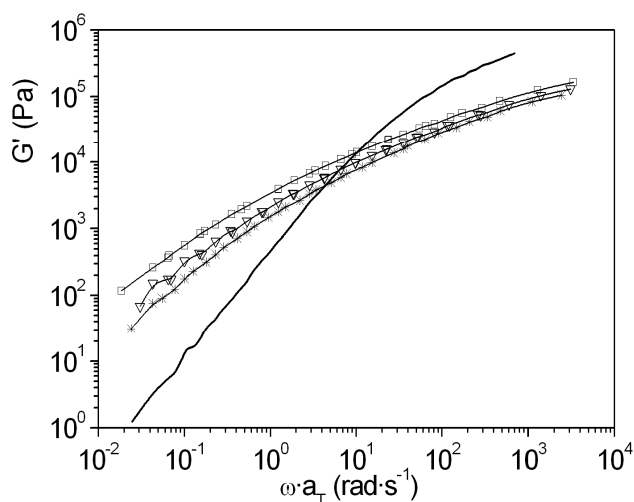


Figura IV.15. Efecto de la arquitectura molecular debido a la LCB. Representación del módulo elástico frente a la frecuencia de oscilación, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. La línea continua representa al LLDPE1 (sin LCB); los símbolos representan a LDPE de autoclave con distinto IF: LDPE1 (□); LDPE 3 (▽); LDPE 4 (*).

Dentro del grupo de los LDPE, el material más elástico es el de menor IF (LDPE1), lo que implica mayor complejidad molecular. Se ha comentado que en esta figura se evaluaba el efecto de la LCB, pero realmente en esta comparación no se está evaluando simplemente este efecto, ya que entran en juego dos parámetros; el M_w y cantidad de LCB, pero ambos parámetros afectan considerablemente a la elasticidad del material en el fundido y lo hacen en el mismo sentido, aumentándola.¹⁷²⁻¹⁸⁰

IV.2.2.a. Relación entre la arquitectura molecular y las características reológicas: E_R y diagrama de Van Gorp-Palmen

En la sección anterior, se ha hablado indistintamente de los efectos que producen la MWD y las LCB sobre las propiedades reológicas. En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de métodos cuyo objetivo es diferenciar entre estos dos efectos. La técnica más común para determinar la MWD en poliolefinas es la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), y esta técnica no es capaz de diferenciar entre la presencia de pequeñas cantidades LCB o un pequeño aumento de M_w en la cadena

principal. Y precisamente, son estos dos parámetros moleculares los que gobiernan la respuesta viscoelástica en la región terminal. Tampoco es posible detectar por resonancia magnética nuclear del carbono 13 (^{13}C -NMR) pequeños niveles de LCB, inferiores a 0.1 LCB/1000 átomos de carbono. Sin embargo, en la literatura si se han recogido ejemplos de cómo los módulos dinámicos y la viscosidad compleja son extremadamente sensibles a la detección de pequeñas cantidades de LCB. Harrell y Nakajima¹⁸¹ realizaron representaciones de G'' frente G' , para copolímeros de polietileno-polipropileno, y observaron que aumentar la cantidad de LCB, aumentaba significativamente los valores de la componente G' mientras que la componente G'' se mantenía constante. Estas representaciones, que realmente son una modificación de la famosa representación de Cole-Cole,¹⁸² también han sido empleadas por Utracki y Schlund³⁹ para demostrar que en muestras de LLDPE la elasticidad en el fundido (medida en función de G') es independiente del nivel de ramificaciones de cadena corta pero que aumenta con las ramificaciones de cadena larga y la polidispersidad. En esta línea, Lachtermacher y Rudin,¹⁸³ empleando la misma representación también han observado que el grado de LCB, inducida en los LLDPE, cuando éstos son tratados con un peróxido para introducir las ramificaciones, origina un desplazamiento de la componente elástica hacia valores más altos.

Índice de polidispersidad reológica, E_R

En la **Figura IV.16** se puede observar la representación de G' frente a G'' para cuatro de los materiales de las distintas familias estudiadas. En ella, se puede apreciar cómo el polímero LLDPE1 presenta los valores de G' menores, por lo que se puede afirmar que se trata del material con menor carácter elástico. La muestra LLDPE3, presenta valores superiores, debido a la polidispersidad y el efecto de la cola de alto peso molecular, que extiende y ensancha la huella viscoelástica. Finalmente, los polímeros ramificados, presentan los valores mas elevados de G' .

Mavridis y Shroff¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ describieron un método para cuantificar lo que se ha venido a denominar polidispersidad reológica, que en el caso de poliolefinas se ve principalmente afectada por el efecto de MWD y la LCB. Este procedimiento consiste en obtener el valor del módulo elástico cuando el módulo viscoso es igual a 500 Pa.

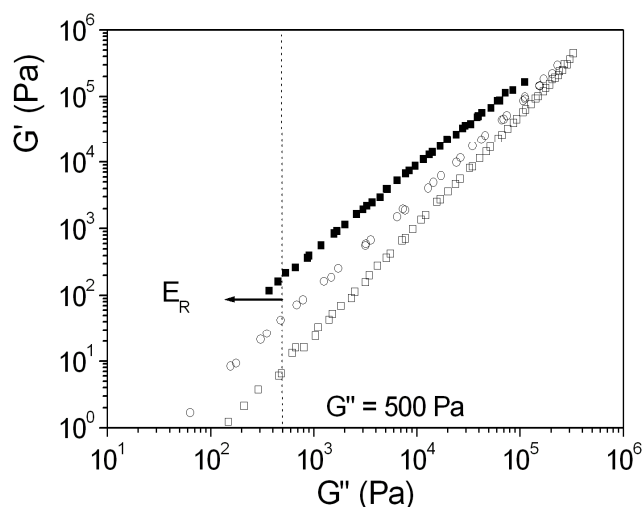


Figura IV.16. Definición de E_R . Módulo elástico, G' , frente al módulo viscoso, G'' ; para algunos de los materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^\circ\text{C}$. (\square) LLDPE1; (\circ) LLDPE3 y (\blacksquare) LDPE1. La línea punteada indica el valor de G'' al que se calcula en índice elástico E_R .

En la **Figura IV.16** se puede apreciar cómo se realiza el cálculo de esta variable para distintas muestras. A partir del valor de G' se obtiene una variable reológica, E_R (**Ec. IV.6**), que es un índice de elasticidad del sistema:

$$E_R = C \cdot G'_{(G''=500\text{ Pa})} \quad \text{Ec. IV.6}$$

donde C es una constante arbitraria que hay que elegir, de modo que todos los valores del parámetro E_R se encuentren entre 0.1 y 10. En este trabajo se ha elegido el valor de $C = 0.03$. Según el esquema propuesto por Mavridis y Shroff, los materiales que tengan una distribución de pesos moleculares similar, se encontraran dentro de la misma línea. En el caso de los materiales de este trabajo, se originan diferentes grupos como se puede observar en la **Figura IV.17**.

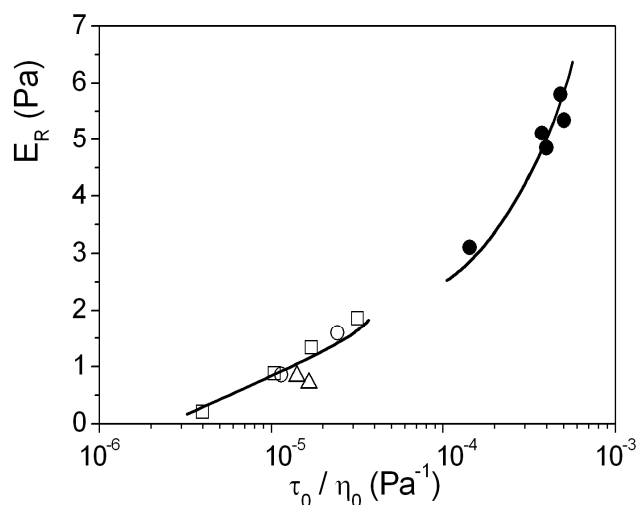


Figura IV.17. Índice de elasticidad, E_R , frente al tiempo de relajación reducido para todos los materiales estudiados a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos se corresponden con los distintos grupos de estudio: LLDPE (\square); LDPE (\bullet); HDPE (\circ); CoPP (\triangle).

La **Figura IV.17** muestra el índice de polidispersidad E_R , en función del tiempo de relajación del sistema, normalizado por la viscosidad Newtoniana para eliminar los efectos del peso molecular. Una primera aproximación, dividiría todos los materiales en dos grandes grupos. El primero compuesto por los polímeros LLDPE, HDPE y copolímeros etileno/propileno y un segundo grupo compuesto por las muestras que contienen LCB, los LDPEs. Estos materiales tienen los valores de tiempos de relajación más altos y unas características elásticas superiores a las del resto de materiales, como se ha estado comentando anteriormente. Pero en ambos casos, dentro de cada grupo es posible hacer dos subgrupos. En el grupo de los ramificados, por un lado están los polímeros más complejos desde el punto de vista de arquitectura molecular y de mayor carácter elástico, que son los LDPE de autoclave, que se sabe presentan arquitectura muy compleja que recuerda a una estructura dendrítica; y por otro lado se encuentra el LLDPE tubular, que al ser obtenido mediante otro proceso de síntesis tiene una arquitectura distinta. Como ya se ha comentado su arquitectura molecular es parecida a los polímeros peine. Y dentro del otro grupo, el de los polímeros supuestamente lineales, claramente el menos polidisperso, el LLDPE1 se diferencia del resto, ya que es el material más homogéneo y por tanto el que va a

presentar un menor carácter elástico. El resto de materiales, tanto los LLDPE (LLDPE2-LLDPE4) como los HDPE, obtenidos mediante catálisis Ziegler-Natta, y los copolímeros etileno-propileno, presentan valores intermedios, fruto de la polidispersidad. A medida que ésta aumenta, también lo hace el comportamiento elástico, el extremo de este grupo es el LLDPE4 que es el material más heterogéneo.

Diagrama de Van Gurp-Palmen

El diagrama de Van Gurp-Palmen consiste en la representación del ángulo de desfase, δ , frente al valor absoluto del módulo complejo, $|G^*|$.¹⁸⁷ Este simple diagrama es una herramienta muy útil para clasificar materiales, aunque hay que tomarlo con precaución ya que únicamente con este diagrama no se puede clasificar inequívocamente un material desconocido y es necesario tener una idea de su índice de polidispersidad, o al menos de su origen sintético. Puesto que además se trata de una representación invariante con la temperatura en polímeros termorreológicamente simples, también es un buen método para comprobar si se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura.¹⁸⁸

En la **Figura IV.18** se puede observar tanto el efecto de la polidispersidad (MWD) como el de las ramificaciones de cadena larga (LCB). Para analizar el efecto de la polidispersidad se van a comparar los dos primeros grupos de materiales, los formados por los polímeros lineales, es decir, carentes de LCB. El primer grupo, está compuesto por polímeros obtenidos mediante catálisis de centro activo único (LLDPE1 y un polímero modelo), mientras que el segundo grupo está compuesto por materiales Ziegler-Natta (LLDPE3, LLDPE4 y HDPE1). Se sabe que estos últimos presentan polidispersidades en torno a 3-4, mientras que los obtenidos mediante catálisis de centro activo único presentan la distribución de pesos moleculares alrededor de 2 ($M_w/M_n = 2$). Hay que destacar que si bien los valores del ángulo de desfase difieren para un mismo valor del módulo en ambas series, ambos grupos presentan una característica forma convexa. Según aumenta la polidispersidad del sistema, el comportamiento se aleja de la línea que define al polímero modelo homogéneo con polidispersidad de 2. Dentro de los materiales Ziegler-Natta este diagrama permite establecer un orden de polidispersidad, siendo el más polidisperso el LLDPE4, como

ya se ha observado a partir de la viscosidad en la **sección IV.2.1**. Y por último se puede observar el efecto de las ramificaciones de cadena larga con el LDPE1, las ramificaciones son las responsables de que este material se aleje completamente del comportamiento del resto. Llegando a cambiar, incluso, la forma del ángulo de desfase que en este tipo de materiales presenta una clara forma cóncava, frente a la característica forma convexa de los modelos.

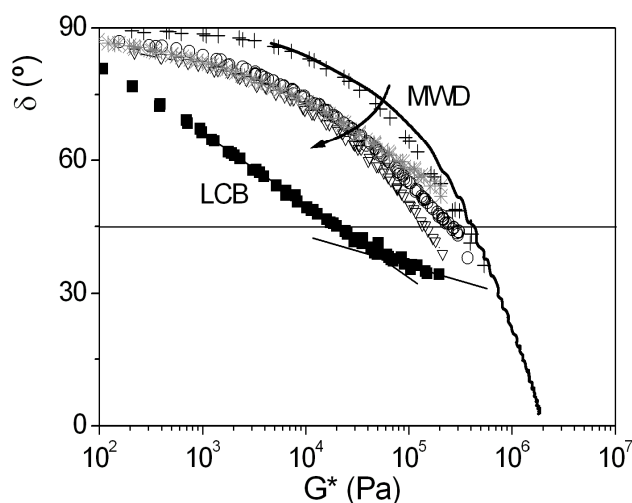


Figura IV.18. Representación de Van Gorp-Palmen para varios de los materiales estudiados a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$: (+) LLDPE1; (○) LLDPE3; (▽) LLDPE4; (*) HDPE1; (■) LDPE1. La línea continua de la figura representa el comportamiento de modelos moleculares lineales de índice de polidispersidad 2.¹⁸⁹

A partir de este tipo de representaciones, se puede definir un punto crítico, P_c (δ_c , G_c), cuando se produce la inflexión característica en esta función viscoelástica, tal y como se observa en la **Figura IV.18**. La representación de las coordenadas del punto crítico da lugar a los denominados mapas topológicos.¹⁹⁰ Estos mapas son una forma muy sencilla de obtener información de la topología del sistema polimérico.

IV.2.3. Aplicación de Modelos Topológicos a la Respuesta Viscoelástica Lineal: LLDPE1, LLDPE3 y LDPE5

La relación entre las propiedades reológicas de los polímeros en el estado fundido y las características moleculares siempre ha generado mucho interés. De Gennes introdujo el concepto de reptación de la macromolécula para describir la dinámica de un polímero lineal en el fundido. Actualmente, la mayor parte de los modelos están basados en la teoría clásica de reptación de Gennes,¹⁹¹ que posteriormente implementaron Doi y Edwards.¹⁹² Esta teoría considera una cadena de polímero inmersa en una red de enmarañamientos. La cadena polimérica se encuentra confinada en un tubo, creado por las otras macromoléculas de su entorno, luego las únicas formas que tiene para moverse son los pequeños desplazamientos dentro del tubo, y el más importante, un movimiento hacia delante o atrás, denominado reptación. El tiempo que necesita la cadena para desligarse del tubo en el que estaba confinada inicialmente, es el tiempo de reptación, τ_d , o de desligamiento del tubo. Este tiempo depende de la longitud del tubo (o del peso molecular del polímero) con una ley potencial de exponente teórico de 3.0. El diámetro del tubo corresponde a la distancia entre los puntos de enmarañamiento y cada tramo tiene un peso molecular, M_e , conocido como peso molecular entre enmarañamientos. Otro tiempo de relajación importante que hay que definir es el tiempo de enmarañamiento, τ_e , y se define como el tiempo en el cual los desplazamientos segmentales son del orden del diámetro del tubo, a partir del cual ese segmento de la macromolécula comienza a sentir el efecto de los enmarañamientos. El tiempo de enmarañamiento es independiente del peso molecular del polímero. A tiempo $t < \tau_e$, la cadena se comporta como una cadena libre de Rouse¹⁹³ (este modelo fue originariamente ideado para explicar la dinámica de soluciones diluidas) y a $t > \tau_e$ la cadena siente los impedimentos del tubo y se mueve mediante el mecanismo de reptación. Este mecanismo es el mecanismo dominante en el proceso de relajación de polímeros con alto peso molecular que sean capaces de formar enmarañamientos. Otra variable importante en el modelo de reptación es el módulo 'plateau', G_N^0 , o módulo asociado a la red del estado enmarañado (**Ec. IV.7**), que se expresa, frecuentemente, en función del peso molecular entre puntos de enmarañamiento, M_e .¹⁹²

$$G_N^0 = \frac{K\rho RT}{M_e} \quad \text{Ec. IV.7}$$

donde ρ es la masa de polímero por unidad de volumen (densidad), R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta. K es una constante cuyo valor se encuentra actualmente bajo debate, aunque Ferry establece un valor de K igual a la unidad,¹⁵² mientras que Doi-Edwards un valor de $4/5$.¹⁹² Se ha aplicado el modelo de reptación a los resultados experimentales obtenidos en tres de los materiales estudiados. Sin embargo ha habido que tener en cuenta una serie de consideraciones, previas al uso del modelo teórico. La teoría clásica de reptación muestra discrepancias con los resultados experimentales. La dependencia que prevé que la dependencia de la viscosidad con el peso molecular es $\eta_0 \propto M^3$, mientras que experimentalmente se obtiene $\eta_0 \propto M^{3.4}$. Una parte de esta diferencia se puede atribuir a las condiciones de polidispersidad que presenta cualquier muestra real, ya que cada especie contribuirá a la relajación en función de su fracción en peso. Pero introducir polidispersidad en el sistema no soluciona todas las discrepancias. Graessley indicó que hay un amplio intervalo de pesos moleculares en los que la variación entre viscosidad-peso molecular se rige por un exponente de 3.4, debido a que actúan mecanismos de relajación adicionales junto con la reptación pura que originan una disminución del tiempo de relajación global, o lo que es lo mismo, de la viscosidad.¹⁹⁴ Para sistemas con distribución de pesos moleculares ancha,¹⁹⁵ los mecanismos adicionales que mejor explican la aceleración en el proceso de relajación es el de la fluctuación de los extremos de cadena junto con liberación de restricciones, debidos al movimiento de relajación coordinado de todas las macromoléculas que conforman el tubo. Estas ideas se basan en que los impedimentos topológicos de una cadena pueden ser eliminados (o creados) por el movimiento rápido de los extremos macromoleculares y la reptación de las cadenas que la rodean. El mecanismo que acelera la relajación debido al movimiento de los extremos de la cadena se expresa a través de la siguiente expresión (**Ec. IV.8**) para el tiempo de relajación, τ_e :

$$\tau_d = 3\tau_e \left[1 - \kappa (M_e / M)^{0.5} \right]^2 \quad \text{Ec. IV.8}$$

donde κ es una constante del orden de la unidad. Esta expresión da cuenta de la relación experimental observada entre la viscosidad y el peso molecular con un exponente de 3.4. El mecanismo de relajación por liberación de restricciones puede ser modelado a través del concepto conocido como doble reptación.^{61,196,197} De acuerdo a esta idea, el módulo de relajación de un polímero lineal polidisperso en fundido está relacionado con la distribución de pesos moleculares como se muestra en la **Ec. IV.9**:

$$\frac{G_t}{G_N^0} = \left[\sum w_i \mu_i(t, M_i)^{1/\beta} \right]^\beta \quad \text{Ec. IV.9}$$

siendo w_i la fracción en peso de la cadena de peso molecular M_i , $\mu_i(t, M_i)$ la función de relajación del sistema monodisperso, y $\beta=2$, de acuerdo al concepto original de doble reptación o $\beta=7/3$, de acuerdo con el concepto de dilatación del tubo de Marrucci.¹⁹⁸ Doi-Edwards establecieron la función de relajación para la reptación como:

$$\mu_i(t) = \frac{8G_i}{\pi^2} \sum_{p=\text{odd}} \frac{1}{p^2} \left[\exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right) \right] \quad \text{Ec. IV.10}$$

donde:

$$G_i = 1 - \kappa \left(\frac{M_e}{M_i} \right)^{0.5} \quad \text{Ec. IV.11}$$

Como se puede apreciar las únicas variables del modelo son: M_e (o G_N^0 a través de la **Ec. IV.7**), τ_e , y finalmente los valores de w_i y M_i , que dan cuenta de la distribución de peso molecular. Mediante el uso de los resultados de la distribución de peso molecular experimental, se ha aplicado el conjunto de ecuaciones **Ec. IV.7** a **Ec. IV.11**.

Recientemente, en el grupo de investigación, se ha obtenido para el polietileno lineal de baja densidad, el valor del peso molecular entre enmarañamientos, M_e , y el

tiempo de enmarañamientos, τ_e , inaccesibles mediante experimentos directos.¹⁹⁹ Estos valores se han obtenido computacionalmente a partir de simulaciones de dinámica molecular y posteriormente se han implementado en el modelo basado en la doble reptación. Para evaluar la validez de los parámetros calculados, se aplicó este modelo a materiales cuyo peso molecular y polidispersidad eran perfectamente conocidos y el modelo reproducía perfectamente las curvas experimentales. Los valores obtenidos para el polietileno lineal de baja densidad son $M_e = 1.000$ g/mol y $\tau_e = 1.7$ ns ($T = 190$ °C). Conocidos estos parámetros, en esta sección se va a aplicar el modelo de reptación para explicar la respuesta viscoelástica de los polímeros estudiados con objeto de determinar si la variación observada en la respuesta reológica obedece a cambios en el peso molecular, la polidispersidad o la LCB. En todos los casos se ha supuesto una distribución de peso molecular de tipo gaussiano.¹⁸⁹

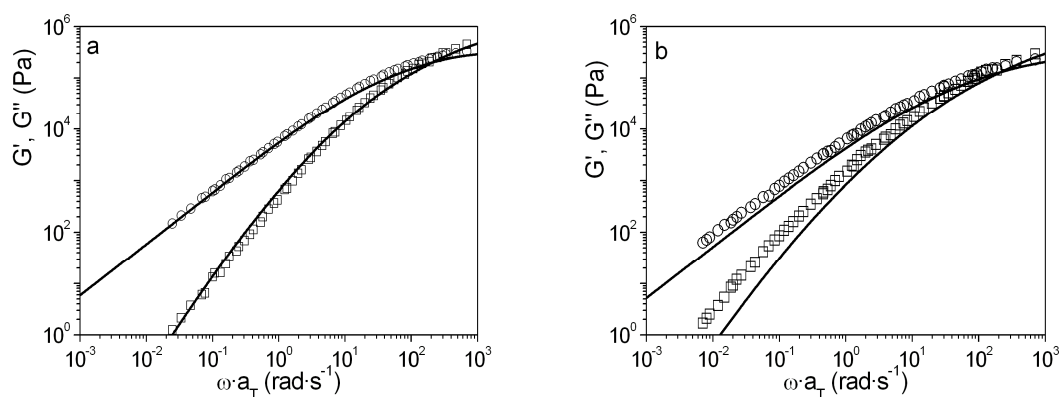


Figura IV.19. Aplicación del modelo molecular a la respuesta viscoelástica de algunos de los LLDPE estudiados a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos representan la respuesta experimental y la línea continua la respuesta teórica. a) LLDPE1; b) LLDPE3.

Las diferencias encontradas entre el LLDPE1 (metaloceno) y el LLDPE3 (Ziegler-Natta) se deben a la estructura más heterogénea del LLDPE3, y en concreto a la distribución de peso molecular. La similar huella viscoelástica que presenta el LLDPE3 con respecto al modelo implica que la relajación se puede explicar a través del mecanismo atribuido a especies lineales, aunque la comparación sugiere la presencia de especies de alto peso molecular y una distribución de peso molecular asimétrica no

gaussiana, a diferencia de lo que ocurre en el polímero LLDPE1, que puede considerarse un modelo molecular de distribución de peso molecular estrecha.

En el caso de los polímeros ramificados, como se puede observar en la **Figura IV.20** para el LDPE5, el mecanismo de relajación es completamente diferente al previsto por el modelo, lo que en este caso se puede atribuir a la presencia LCB. Los puntos de ramificación proporcionan obstáculos adicionales a la relajación del polímero, por lo que el modelo de reptación no es capaz de predecir los resultados experimentales. Para predecir el comportamiento de los polímeros con LCB, últimamente se han desarrollado dos modelos (que se encuentran implementados para ordenador, que son software libre y están disponibles gratuitamente) cuyos resultados son bastante satisfactorios; por un lado, se encuentra el modelo jerárquico desarrollado por Larson y col.,²⁰⁰ y por otro el modelo desarrollado por Das y col., BOB, cuyo nombre procede de las siglas “branch-on-branch”.²⁰¹ Ambos modelos se basan en la teoría de reptación del tubo, pero difieren en su implementación numérica y en los detalles de los mecanismos de relajación.

Estos modelos consideran que lo primero que se produce es la relajación de las ramificaciones. Una vez que éstas se han relajado por completo, el esqueleto macromolecular se relaja mediante reptación. Sin embargo, la presencia de ramificaciones hace que la reptación de la cadena principal sea más lenta. El modelo jerárquico no considera las ramificaciones que pueda tener cada rama, es decir la hiperramificación, sin embargo si el contenido de LCB no es muy elevado, este efecto no es muy importante; mientras que el modelo BOB si permite la hiperramificación. En un estudio reciente Chen y col. han comparado los dos modelos y los resultados que obtienen son muy similares,²⁰² por lo que en este caso, únicamente se ha aplicado el modelo BOB para el polímero LDPE5, que es el LDPE más homogéneo de este estudio y por tanto, el que permite una mejor modelización. Para la modelización se han tenido en cuenta los siguientes parámetros: son $M_e=1.000$ g/mol, $\tau_e=1.7$ ns, 10000 moléculas y un contenido de 3 ramificaciones por molécula. El tipo de estructura que se ha considerado es tipo peine, donde las ramificaciones se introducen en el esqueleto mediante una distribución de Poisson. El modelo predice bastante bien el comportamiento experimental, **Figura IV.20**, las pequeñas diferencias observadas posiblemente se deban a que la estructura molecular del LDPE5 es más compleja que

la que considera el modelo, ya que, por ejemplo, en el modelo no se ha tenido en cuenta la polidispersidad de las ramificaciones.

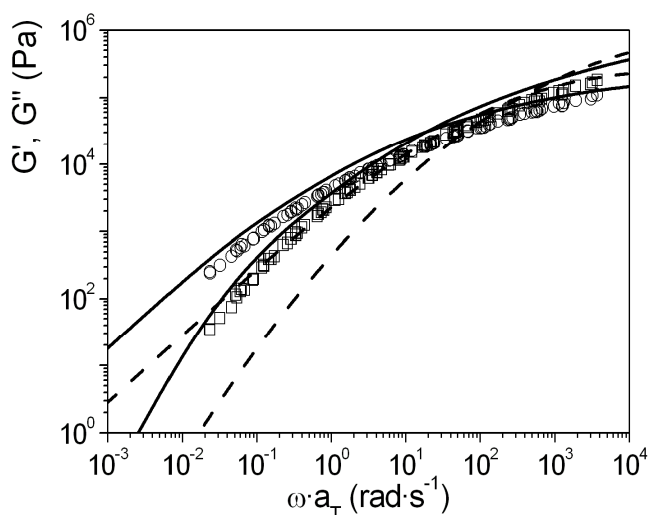


Figura IV.20. Aplicación de modelos moleculares a la respuesta viscoelástica para el LDPE5 a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos representan la respuesta experimental y las líneas la respuesta teórica. La línea discontinua representa el modelo de doble reptación, mientras que la línea continua el modelo BOB.

El distinto modo de relajación queda más patente cuando se comparan los resultados experimentales y teóricos de la función ángulo de pérdidas, como se observa claramente en la **Figura IV.21**. La forma claramente cóncava de los resultados obtenidos en el LDPE5 pone de manifiesto la relajación ralentizada que sufre este material como consecuencia de las estructuras ramificadas, y contrasta claramente con el resultado obtenido para los polímeros sin ramificación de cadena larga (LLDPE1 y LLDPE3).

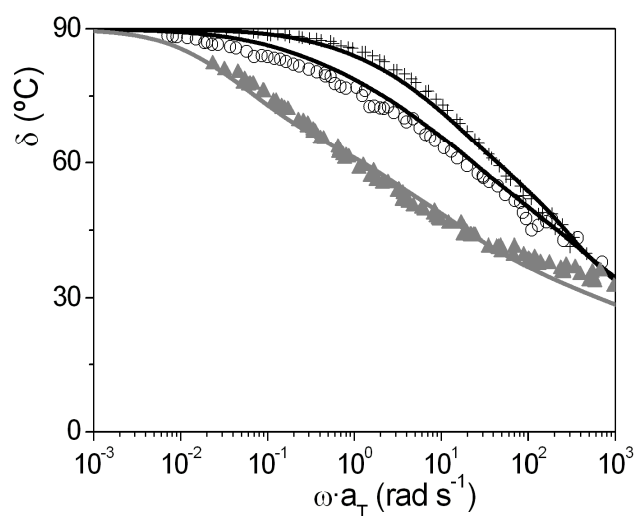


Figura IV.21. Representación de Van Gorp-Palmen para los tres materiales estudiados a la $T_R = 190^\circ\text{C}$. Los símbolos corresponden a los datos experimentales: (+) LLDPE1; (O) LLDPE3; (▲) LDPE5. Las líneas representan el comportamiento predicho por los modelos: doble reptación en los LLDPE y el modelo BOB para el LDPE5.

Capítulo V. Estudio del Estado

Fundido: Mezclas de LLDPE/LDPE

V. Estudio del Estado Fundido: Mezclas de LLDPE/LDPE

En este apartado se va a realizar un estudio análogo al realizado para los polímeros puros. Se van a estudiar diversas muestras, en las que la matriz está constituida por el LLDPE y como segundo componente, LDPE en una proporción del 15%, en la mayoría de los casos. Puntualmente se han estudiado también composiciones mas bajas, del 5%. A lo largo de esta memoria de Tesis, se estudiarán con más detalle, las mezclas de las dos matrices LLDPE1 y LLDPE3 con las muestras LDPE1 Y LDPE5, que según el estudio de la sección anterior, son los dos LDPE más dispares, por lo que es de esperar que entre sus mezclas aparecerán las mayores diferencias. Mediante calorimetría, en el **capítulo III** se ha concluido que según el tipo de matriz empleada, la interacción que se produce en el estado sólido entre ambos componentes es distinta. Este capítulo intentará profundizar sobre la interacción que se establece en las distintas mezclas, con objeto de encontrar una explicación a los resultados obtenidos en el estado sólido.

Como se verá a lo largo de esta sección, para complementar el estudio también se han realizado ensayos adicionales empleando otros tipos de materiales como segundo componente (HDPE y PP).

V.1. Principio de Superposición Tiempo-Temperatura

Los datos obtenidos a diferentes temperaturas se superponen siguiendo el procedimiento descrito en la **sección IV.1**. La superposición permite obtener los factores de deslizamiento a_T y b_T y a partir de ellos los valores de energía de activación, mediante las **Ec. IV.1** y **Ec. IV.2**, que se muestran en la **Tabla V.1**.

Tabla V.1. Valores de las energías de activación de flujo para las mezclas LLDPE/LDPE.

Material	E_{aH} (kcal/mol)	E_{aV} (kcal/mol)	Material	E_{aH} (kcal/mol)	E_{aV} (kcal/mol)
Mezclas con matriz LLDPE1 al 15%			Mezclas con matriz LLDPE3 al 15%		
LLDPE1/LDPE1	8.2 ± 0.5	0.7 ± 0.3	LLDPE3/LDPE1	10.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
LLDPE1/LDPE2	8.3 ± 0.3	0.7 ± 0.3	LLDPE3/LDPE2	9.3 ± 0.8	0.8 ± 0.3
LLDPE1/LDPE3	8.6 ± 0.4	0.6 ± 0.2	LLDPE3/LDPE3	9.0 ± 1.5	1.5 ± 0.6
LLDPE1/LDPE4	8.4 ± 0.3	0.6 ± 0.2	LLDPE3/LDPE4	9.4 ± 0.4	0.4 ± 0.1
LLDPE1/LDPE5	8.9 ± 0.4	1.7 ± 0.1	LLDPE3/LDPE5	10.1 ± 0.5	0.4 ± 0.1
Mezclas con matriz LLDPE1 al 5%			Mezclas con matriz LLDPE3 al 5%		
LLDPE1/LDPE1	8.1 ± 0.1	0.6 ± 0.3	LLDPE3/LDPE1	8.9 ± 0.2	0.2 ± 0.1
LLDPE1/LDPE5	8.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1	LLDPE3/LDPE5	9.1 ± 0.7	0.6 ± 0.1

Las mezclas LLDPE/LDPE siguen el comportamiento habitual descrito en la bibliografía. En general, la adición de la fase dispersa LDPE, produce un ligero aumento en los valores de energía de activación. Si se consideran las energías de activación de los polímeros puros se observa que la energía de activación horizontal, E_{aH} , en las mezclas cuya matriz es LLDPE3 sigue un comportamiento aditivo mientras que en el caso de la matriz metalocénica, LLDPE1, el aumento en E_{aH} es menor, obteniéndose valores de E_{aH} muy próximos al valor correspondiente a la matriz. Este comportamiento no es un hecho aislado en este tipo de mezclas, y algunos autores lo

atribuyen a efectos de interacción entre los componentes de la mezcla que causan una desviación negativa pero no explican de qué efectos se tratan.²⁰³ Otros autores explican los valores bajos en las energía de activación como consecuencia de la inmiscibilidad de las mezclas.⁷³ Sin embargo, se ha podido comprobar en estudios anteriores que el cumplimiento del principio de superposición tiempo-temperatura, y el valor de la energía de activación que se obtiene al aplicarlo, son independientes del hecho de que la mezcla sea miscible o no, es decir el hecho de que este principio se cumpla o que se obtenga una energía de activación aditiva no implica que la mezcla sea miscible.¹⁸⁸ El valor de la energía de activación vertical, E_{av} , es un valor bajo que en la mayoría de los casos no supera 1 kcal/mol.

Respecto al principio de superposición tiempo-temperatura aplicado a las mezclas bajo estudio, ocurre un hecho interesante. Si se observan los módulos dinámicos, G' y G'' , aparentemente la superposición se cumple bien en las mezclas consideradas, como se ve en la **Figura V.1** donde se muestran los módulos dinámicos en dos de las mezclas estudiadas (LLDPE1 y LLDPE3) para las composiciones del 5 % y 15 % en LDPE5. Sin embargo, cuando se analiza una función más sensible como es el caso de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja (η''), los resultados obtenidos son completamente diferentes. En la **Figura V.2** se muestra una representación de Cole-Cole para las mismas muestras de la **Figura V.1** y se observa que cuando la matriz es el LLDPE1 (**Figura V.2.a**) se produce una separación clara de dos procesos de relajación. En la zona de frecuencias elevadas (bajos valores de η') la superposición se cumple perfectamente, siguiendo el mismo comportamiento que la matriz de la mezcla, definiéndose claramente el máximo que corresponde a la respuesta del LLDPE1. Al avanzar hacia la zona de bajas frecuencias (altos valores de η'), los procesos están dominados por las especies de mayor tiempo de relajación, como es el caso de las especies ramificadas (LDPE) y la superposición empieza a fallar. Esto indica que la relajación de las mezclas es más sensible a la temperatura en esta zona, y se pueden diferenciar dos mecanismos separados en la respuesta viscoelástica de esta muestra.

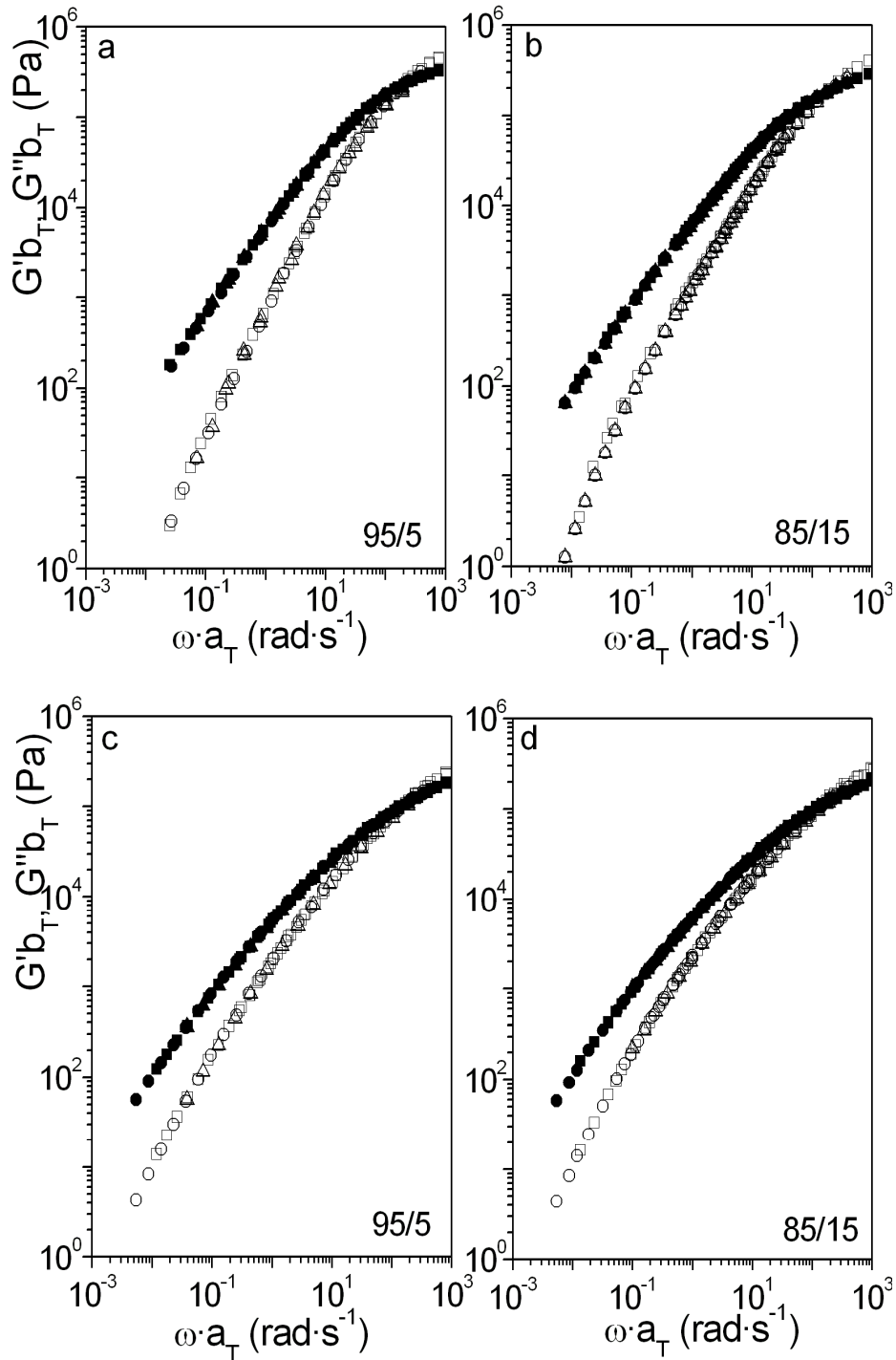


Figura V.1. Representación de los módulos dinámicos, G' (símbolos huecos) y G'' (símbolos rellenos), frente a la frecuencia de oscilación para las mezclas LLDPE/LDPE5 a dos composiciones diferentes, a la $T_R = 190$ °C. a) LLDPE1/LDPE5 a 95/5; b) LLDPE1/LDPE5 a 85/15; c) LLDPE3/LDPE5 a 95/5; d) LLDPE3/LDPE5 a 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas: (□) 130 °C, (○) 160 °C y (△) 190°C.

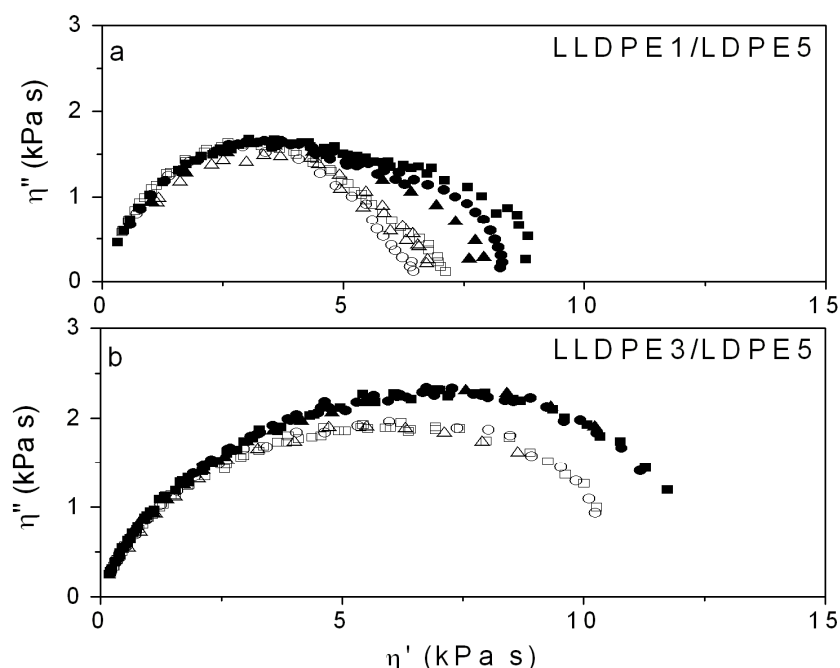


Figura V.2. Representación de Cole-Cole para las mezclas LLDPE/LDPE5 a dos composiciones diferentes, composición 95/5 (símbolos rellenos) y composición 85/15 (símbolos huecos) a la $T_R = 190\text{ °C}$. a) mezcla LLDPE1/LDPE5; b) mezcla LLDPE3/LDPE5. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas: (\square) 130 °C , (\circ) 160 °C y (\triangle) 190 °C .

Por el contrario, cuando la matriz de las mezclas es el LLDPE3 (**Figura V.2.b**), los resultados no cambian respecto a los observados a partir del módulo, y la superposición de los datos de todas las temperaturas es excelente. En este caso no es posible diferenciar distintos mecanismos y se observa una única respuesta muy ancha. Esto implica que en la dependencia con la temperatura de los procesos de relajación cooperan ambos componentes en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Además, la energía de activación de flujo es intermedia entre la de ambos componentes de la mezcla, y aditiva en función de la composición.

La única diferencia entre los dos grupos de muestras estudiados es el tipo de LLDPE que constituye la matriz. Como se ha visto en el **capítulo III**, el LLDPE1 es un polímero obtenido a partir de catalizadores de centro activo único, por lo que se trata de un material más homogéneo, con una distribución de pesos moleculares más estrecha que la de su compañero LLDPE3, que ha sido obtenido por catálisis

Ziegler-Natta, lo que genera materiales más complejos, y posiblemente con un contenido importante en colas de alto peso molecular. Como las condiciones de mezclado, en ambos casos, son idénticas claramente el responsable del distinto comportamiento que muestran respecto a su dependencia con temperatura es la naturaleza molecular de la matriz. Para las mezclas en las que la matriz es el LLDPE1, se identifica una relajación bimodal con distinta dependencia con la temperatura, dando cuenta de mecanismos de relajación independientes. Mientras que en el caso de LLDPE3 se obtiene una única respuesta muy ancha, con una única dependencia con la temperatura, lo que indica posiblemente un mecanismo de relajación cooperativo entre las especies implicadas.

V.2. Análisis de la Respuesta Viscoelástica

V.2.1. Aplicación de Modelos Moleculares e Hidrodinámicos: Mezclas Miscibles y Mezclas Inmiscibles

Uno de los principales objetivos cuando se estudian mezclas LLDPE/LDPE es intentar establecer la interacción que surge entre ambos componentes. Mientras que es aceptado por la comunidad científica que las mezclas de LLDPE/HDPE son miscibles^{33,44,45,47-54} o que las mezclas LLDPE/PP son inmiscibles.^{43,46,52,59,60} En el caso de las mezclas LLDPE/LDPE existe gran controversia y en la bibliografía se pueden encontrar tanto ejemplos de mezclas miscibles como inmiscibles, como ha quedado patente en la **sección I.2**.

En el **capítulo III** se han obtenido pistas acerca de la posible naturaleza inmiscible de las mezclas LLDPE1/LDPE, y de cierta interacción entre los componentes en las mezclas LLDPE3/LDPE. Para intentar averiguar si esta diferente interacción, que tiene lugar en el estado sólido, se traduce también en un comportamiento distinto respecto a la miscibilidad de estos sistemas, se van a aplicar, en esta sección, unos modelos, (moleculares e hidrodinámicos) para intentar

establecer si las mezclas son miscibles o no. Además, el comportamiento observado en la **sección V.1**, también parece indicar que las muestras LLDPE1/LDPE son inmiscibles, a juzgar por su relajación bimodal, mientras que en las mezclas LLDPE3/LDPE parece existir interacción entre ambos componentes. En esta sección se va a intentar dar respuesta a esta hipótesis.

La falta de contraste en este tipo de sistemas hace que la aplicación de modelos a la respuesta viscoelástica, sea una herramienta muy útil para intentar establecer la morfología de fases entre las mezclas. En el caso de que las mezclas sean miscibles van a cumplir el modelo de doble reptación, mientras que si la mezcla es inmisible cumplirá el modelo de Palierne. Estos dos modelos se van a aplicar a las mezclas de LLDPE/LDPE y a una mezcla LLDPE/HDPE, como modelo de mezcla miscible; y a una mezcla LLDPE/PP como modelo de mezcla inmisible.

En el caso de mezclas miscibles Groves y col,⁴⁸ llegaron a una excelente relación entre las medidas experimentales y las predicciones que se derivan de la teoría de doble reptación, cuando modificaban ésta con un exponente empírico, C. De manera que la ley de la doble reptación queda expresada según la **Ec. V.1**:

$$G(t) = \left[\sum_i \Phi_i G_i^{1/C}(t) \right]^C \quad \text{Ec. V.1}$$

En el caso de mezclas miscibles de HDPE/LLDPE, C depende del promedio de viscosidades de los componentes de la mezcla según la **Ec. V.2**.⁴⁸

$$C = 1.08 \left(\frac{\eta_{oB}}{\eta_{oL}} \right)^{\frac{1}{3.6}} + 0.82 \quad \text{Ec. V.2}$$

donde η_{oB} y η_{oL} son las viscosidades Newtonianas de los homopolímeros que constituyen la mezcla, ramificado y lineal respectivamente. Este modelo describe muy bien la respuesta reológica entre mezclas miscibles de polietilenos ramificados y lineales, siempre que C tome un valor entre 1.25 y 4.^{48,56} La variabilidad que toma el parámetro C se debe a los diferentes grados en los que las especies ramificadas y

lineales se relajan en el estado fundido. Los módulos de relajación individuales, $G_i(t)$, se pueden obtener mediante la transformada de Fourier de los resultados experimentales de G' y G'' de los polímeros puros. Partiendo de los valores de $G(t)$ calculados para las mezclas mediante el uso de la **Ec. V.4**, se obtienen los valores teóricos de G' y G'' mediante el mismo procedimiento.

En el caso particular de que C sea 2 se obtiene el modelo de doble reptación, que es precisamente el valor que se ha empleado en las mezclas de este estudio, ya que es el valor que se ha obtenido al realizar el promedio de las viscosidades Newtonianas de los homopolímeros que se encuentran recogidas en **Tabla IV.2**.

Antes de analizar los resultados obtenidos en las mezclas LLDPE/LDPE estudiadas en este trabajo, se ha aplicado el modelo a los resultados obtenidos para la mezcla LLDPE3/HDPE2, **Figura V.3**, que se puede considerar un modelo de mezclas miscible en el estado fundido, ya que las mezclas LLDPE/HDPE han sido descritas como homogéneas en el estado fundido en repetidas ocasiones.

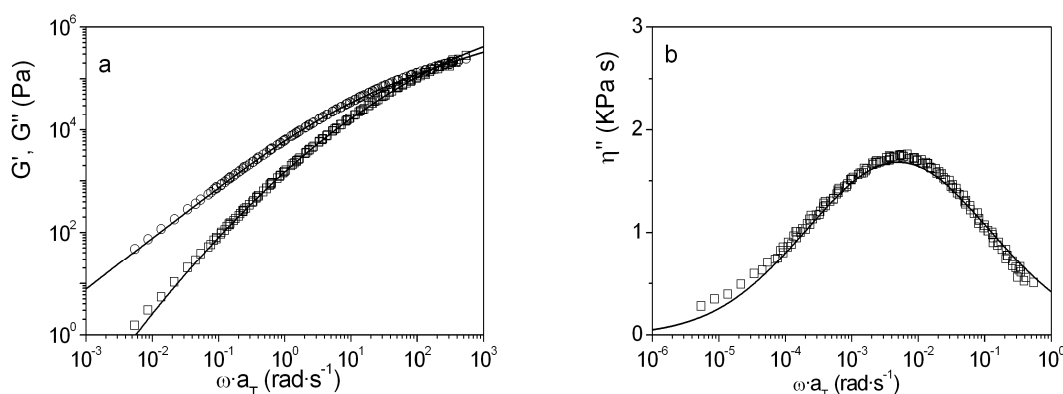


Figura V.3. Aplicación del modelo de doble reptación para la mezcla LLDPE3/HDPE2 al 15%, a la $T_R = 190^\circ \text{C}$. a) representación de los módulos dinámicos, G' (\square) y G'' (\circ) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , frente a la frecuencia de oscilación. Las líneas continuas presentes en las dos figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles).

Como se observa en la **Figura V.3** el modelo predice perfectamente la respuesta experimental, incluso en la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , que es una magnitud muy sensible a la arquitectura molecular. Lo que

corroborar que este modelo explica a la perfección la respuesta reológica de mezclas miscibles a nivel segmental. Tomando como referencia este resultado, si el resto de mezclas no cumplen este modelo no serán mezclas miscibles.

En la **Figura V.4** se representa la respuesta reológica de la muestra LLDPE1/LDPE5 al 5% y 15% y los resultados obtenidos de la aplicación del modelo para mezclas miscibles. Incluso cuando se aplica el modelo de aditividad a una función menos sensible como son los módulos dinámicos, se observa claramente que el modelo no se cumple. Cuando se analiza la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , las diferencias entre el resultado experimental y el predicho se vuelven aún más acusadas. Resultados análogos se obtienen cuando se aplica el modelo al resto de mezclas en las que LLDPE1 es la matriz. En la **Figura V.5** se realiza la misma representación para la mezcla LLDPE3/LDPE5, obteniéndose un resultado análogo al de la matriz metalocénica LLDPE1.

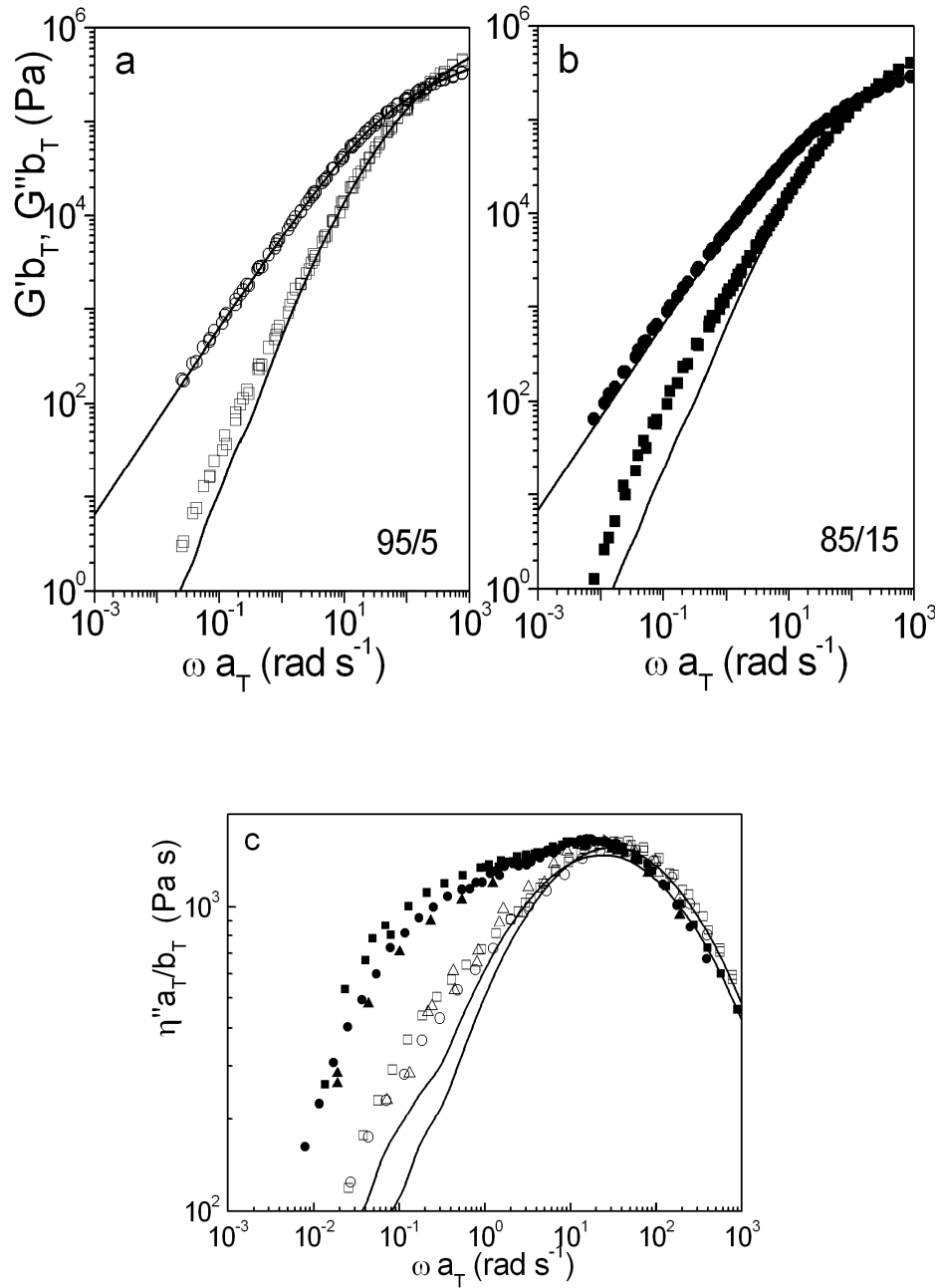


Figura V.4. Mezcla LLDPE1/LDPE5 a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η'' , frente a la frecuencia de oscilación para las dos composiciones estudiadas, 95/5 (símbolos huecos) y 85/15 (símbolos rellenos). Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (\square) 130 °C, (\circ) 160 °C y (\triangle) 190 °C. Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles).

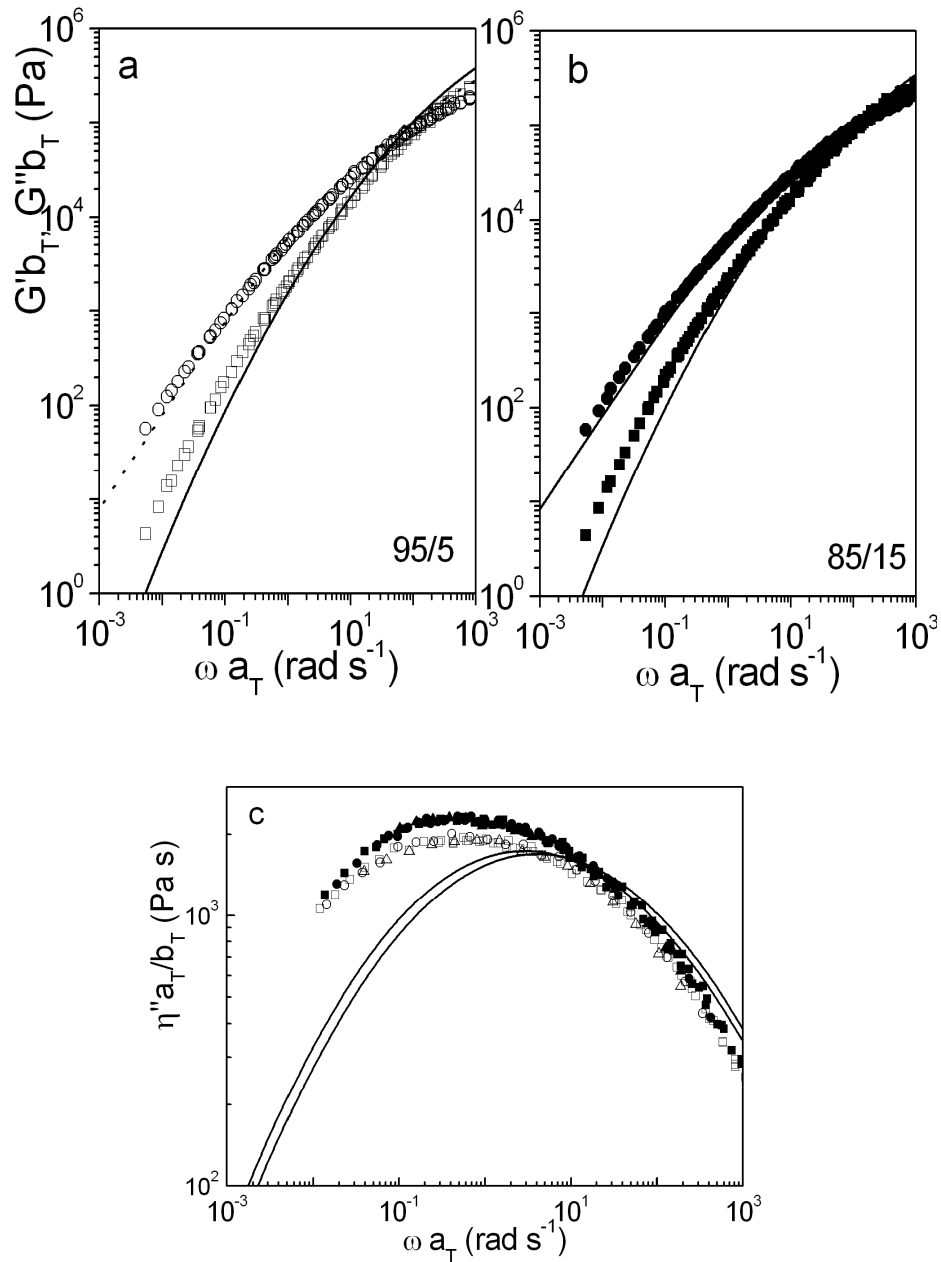


Figura V.5. Mezcla LLDPE3/LDPE5 a la $T_R = 190^\circ\text{C}$. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja, η^* , frente a la frecuencia de oscilación para las dos composiciones estudiadas, 95/5 (símbolos huecos) y 85/15 (símbolos rellenos). Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (\square) 130°C , (\circ) 160°C y (\triangle) 190°C . Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles).

Según estos resultados, el modelo aditivo no es capaz de explicar la respuesta reológica de ninguna de las mezclas LLDPE/LDPE estudiadas. La huella viscoelástica experimental se desplaza hacia la zona de bajas frecuencias, lo que indica la existencia de, al menos, un mecanismo de relajación adicional en esta zona. Este desplazamiento es el que se observa en mezclas con una morfología heterogénea, siendo ésta la respuesta característica de sistemas de tipo emulsión. Las emulsiones poseen la capacidad de cambiar su forma frente a una deformación. El mecanismo de relajación adicional que surge en este tipo de sistemas se interpreta como el proceso de deformación-relajación que sufren las gotas que constituyen la fase dispersa que se encuentran inmersas en la matriz, este proceso es el que se ilustra en la **Figura V.6**.

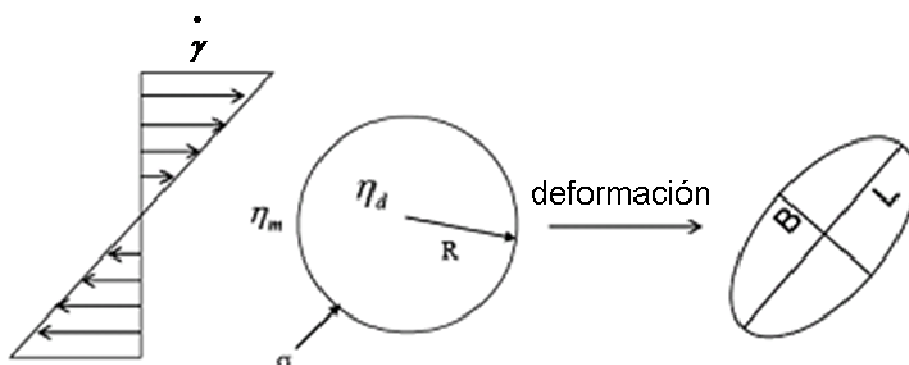


Figura V.6. Representación esquemática de la deformación que sufre una gota inmersa en una matriz bajo la acción de un flujo de cizalla.

Palierne⁶² desarrolló un modelo capaz de explicar el ensanchamiento que sufre la respuesta viscoelástica en este tipo de sistemas, en función de la respuesta viscoelástica de las fases (la matriz, m, y la fase dispersa, d): depende de la relación entre los tiempos de relajación, $\chi = \tau_m / \tau_d$, de la relación entre las viscosidades de las fases, $\kappa = \eta_m / \eta_d$; de la distribución de tamaños de las gotas dispersadas, R; de la fracción en volumen de la fase dispersa, Φ , y la tensión interfacial entre fases, α . La principal consideración que realiza la propuesta de Palierne es que la deformación de las gotas dispersadas tiene que ser pequeña. Esto significa que la teoría solo predice el comportamiento viscoelástico lineal, por lo que la comparación con los datos

experimentales solo será posible cuando éstos se realicen en el régimen lineal, como por ejemplo medidas oscilatorias de pequeña amplitud que son las que se han realizado en estos ensayos.

Asumiendo que la tensión interfacial es independiente de la cizalla local y de la variación de área interfacial, se obtiene la **Ec. V.3** para el módulo complejo:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad \text{Ec. V.3}$$

donde $H_i(\omega)$ viene expresado por la **Ec. V.4**:

$$H_i(\omega) = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{R} \right) [2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]}{40 \left(\frac{\alpha}{R} \right) [G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*] [16G_m^* + 19G_d^*]} \quad \text{Ec. V.4}$$

Al igual que se ha hecho con el modelo de doble reptación, antes de aplicar el modelo de Palierne a las mezclas de este estudio se va a aplicar a un sistema LLDPE/PP que se puede considerar un modelo de mezcla inmiscible en el estado fundido. En la **Figura V.7** se muestra la mezcla LLDPE3/PP y se observa que, tal como se esperaba, cumple perfectamente el modelo de Palierne, incluso cuando se analiza la componente fuera de fase de la viscosidad compleja. En la **Figura V.7** también se muestra el resultado del modelo de doble reptación (líneas punteadas) y como se observa las diferencias entre ambos modelos son considerables. El caso de la mezcla LLDPE3/PP no ofrece lugar a dudas, se trata de una mezcla inmiscible. A continuación, se va a evaluar este mismo modelo para el resto de mezclas LLDPE/LDPE.

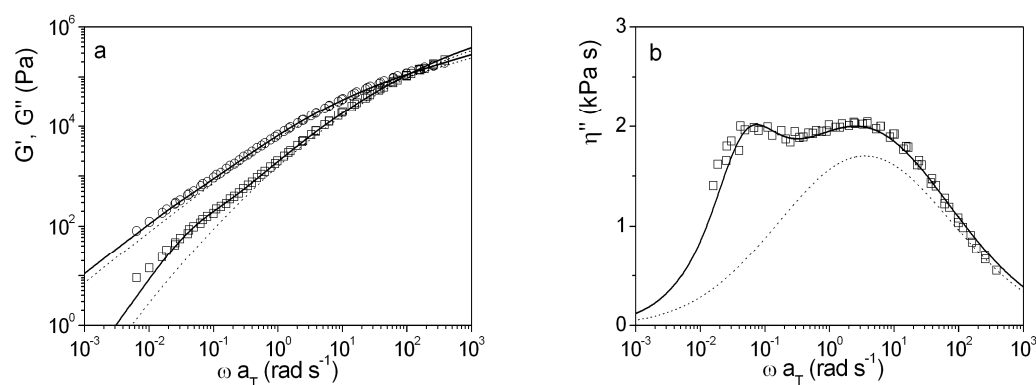


Figura V.7. Mezcla LLDPE3/PP al 15%, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) representación de los módulos dinámicos, G' (\square) y G'' (\circ) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación.

En las **Figura V.8** y **Figura V.9**, además de aplicarse el modelo de doble reptación también se ha aplicado el modelo de Palierne a G' , G'' y η'' , para las composiciones del 5 y 15%, en un amplio rango de frecuencias, 5 décadas.

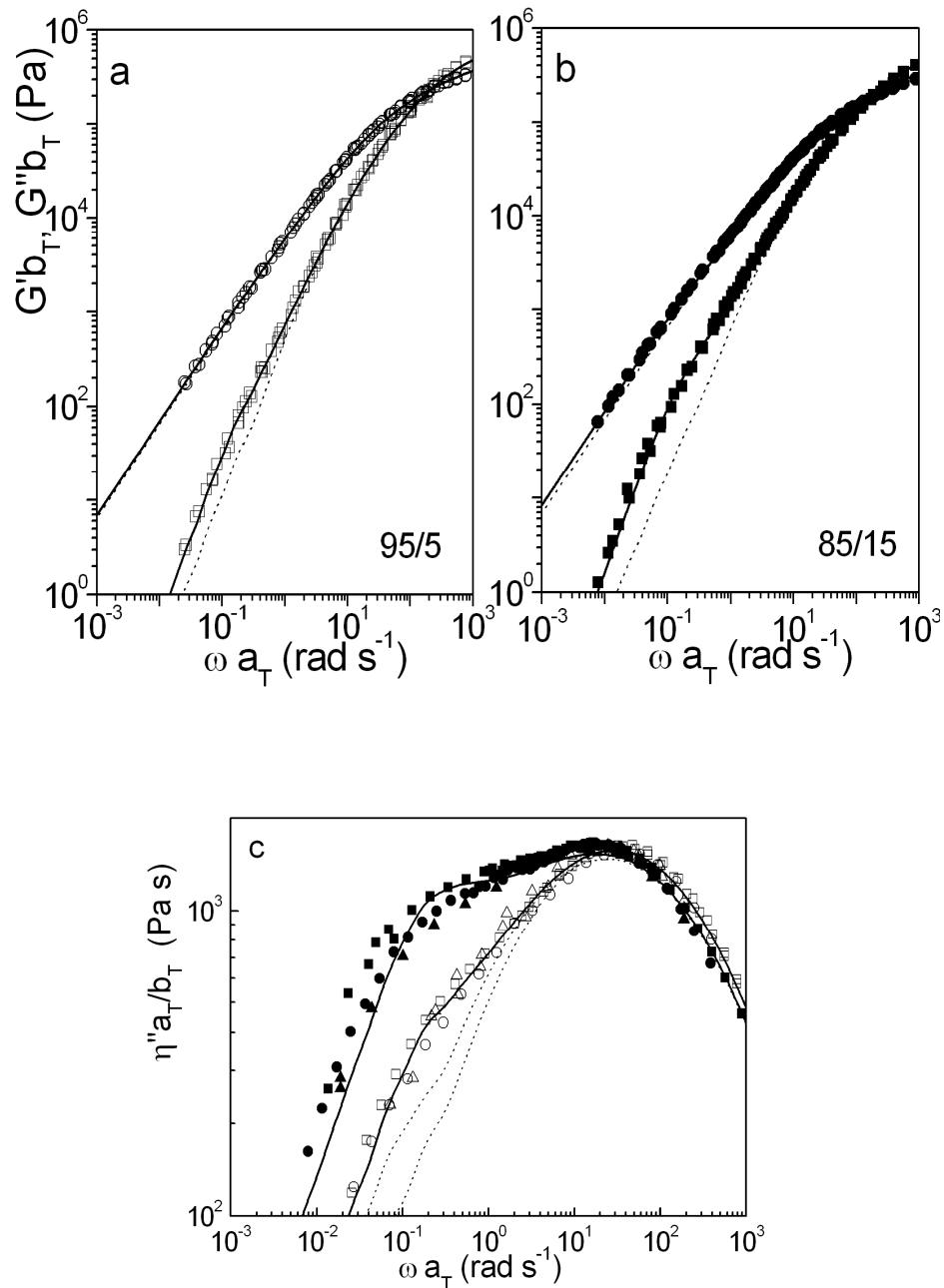


Figura V.8. Mezcla LLDPE1/LDPE5, a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación, los símbolos huecos se corresponden con la composición 95/5 y los símbolos rellenos con la composición 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (\square) 130 °C, (\circ) 160 °C y (\triangle) 190 °C. Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R = 4 \times 10^3$ N/m 2 .

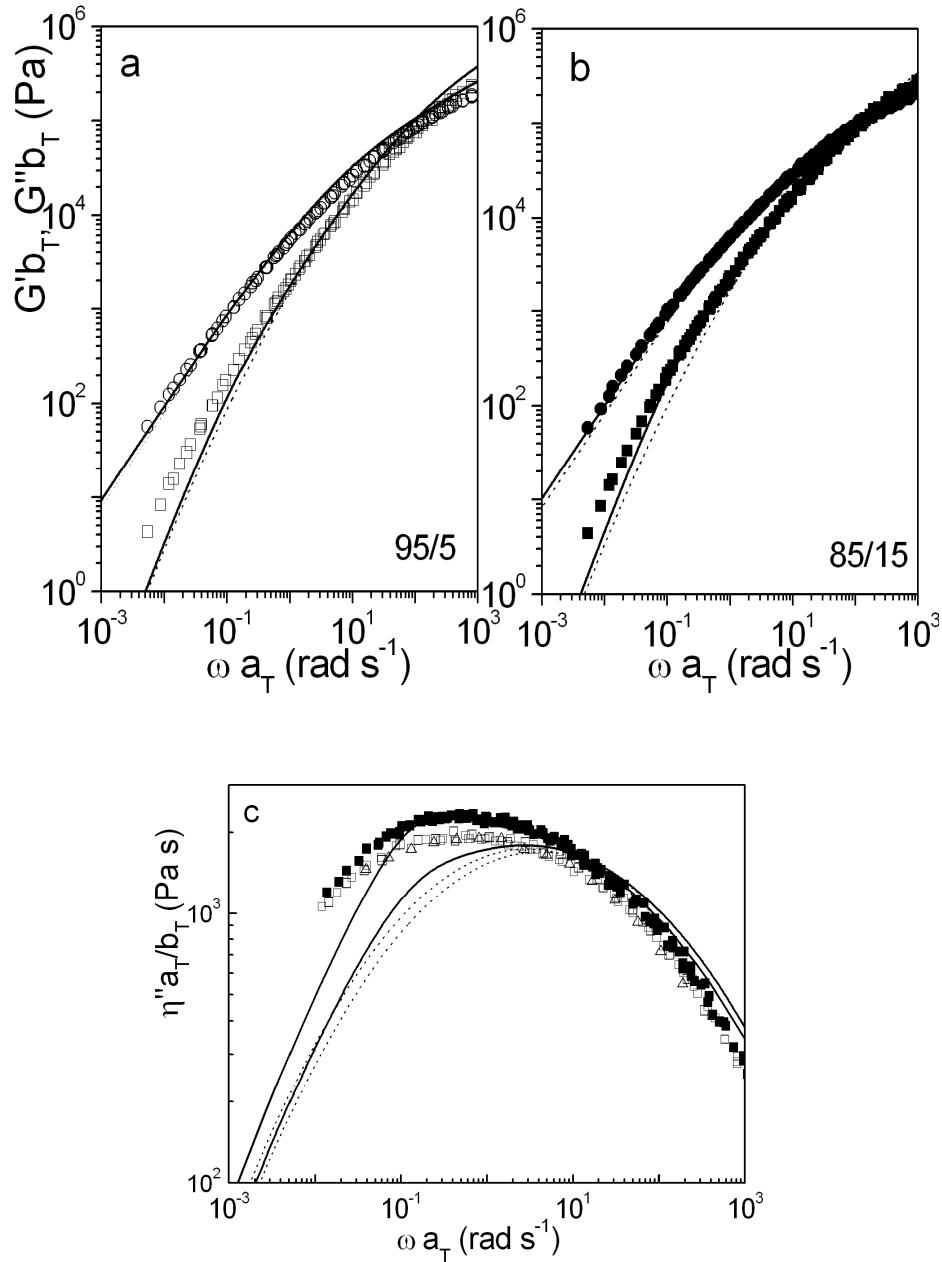


Figura V.9. Mezcla LLDPE3/LDPE5, a la $T_R = 190$ °C. Representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación para: a) composición 95/5; b) composición 85/15. c) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación, los símbolos huecos se corresponden con la composición 95/5 y los símbolos rellenos con la composición 85/15. Los diferentes símbolos se corresponden con diferentes temperaturas (□) 130 °C, (○) 160 °C y (△) 190 °C. Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R = 4 \times 10^3$ N/m².

En el caso de la muestra LLDPE1/LDPE5 (**Figura V.8**), el modelo explica perfectamente los datos experimentales, empleando el valor de $\alpha/R=4.0 \times 10^3 \text{ N/m}^2$, al igual que para el resto de las mezclas con matriz LLDPE1. El valor del parámetro α/R es un valor típico empleado en la bibliografía para las mezclas de poliolefinas.^{30,33,107,188,204} En estos trabajos, los valores de α/R varían entre $\alpha/R=0.5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ y $\alpha/R=4.0 \times 10^3 \text{ N/m}^2$. Mientras que, para la muestra LLDPE3/LDPE5 (**Figura V.9**) el modelo de Palierne no es capaz de explicar los resultados obtenidos experimentalmente. La huella viscoelástica es más ancha que la esperada y el modelo es incapaz de ajustarla en la zona de bajas frecuencias. Se realizó este ajuste con todas las mezclas, con LDPE como fase dispersa, cuya matriz es LLDPE3 y en todas se obtiene el mismo resultado. Los valores experimentales muestran una contribución adicional en la zona de bajas frecuencias que el modelo no es capaz de explicar. A continuación se exponen tres posibles explicaciones a este fenómeno:

- (i) El modelo fue desarrollado para distribuciones monodispersas de partículas en dispersión en una matriz viscoelástica, por lo que una posible heterogeneidad en el tamaño/forma de las mismas podría causar las desviaciones observadas.
- (ii) Cambios en la arquitectura molecular de los componentes de la mezcla debido a la degradación termo-oxidativa.
- (iii) Modelos más recientes, basados en el de Palierne para sistemas inmiscibles, contienen formulaciones más generales para el caso de que se genere una interfase gruesa que tenga propiedades elásticas propias, debido a una buena interacción entre los componentes de la mezcla. Esta interacción provoca mecanismos adicionales a muy baja frecuencia.²⁰⁵⁻²⁰⁷

Para explorar las implicaciones de la primera hipótesis planteada, se ha modificado en parámetro α/R , pero incluso modificándolo en un orden de magnitud no se consigue mejorar la predicción. En **Figura V.10** se muestra la predicción obtenida para cada caso.

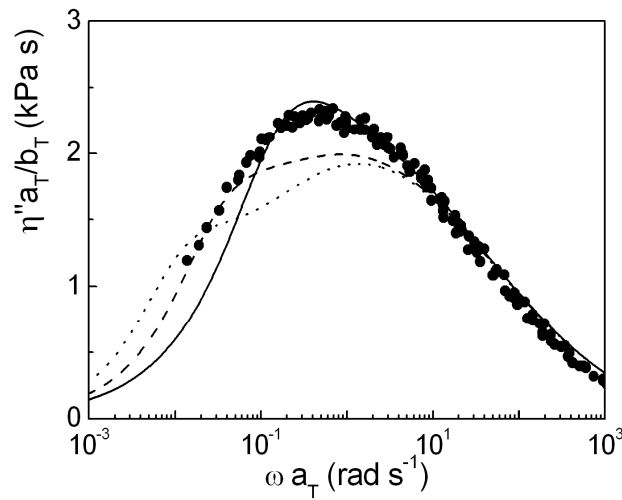


Figura V.10. Aplicación del modelo de Palierne a la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación, para la muestra LLDPE3/LDPE5 (85/15) a la $T_R = 190$ °C. Las diferentes líneas representan el resultado obtenido de aplicar el modelo de Palierne para distintos valores del parámetro α/R : línea continua $\alpha/R=4 \times 10^3$ N/m², línea discontinua $\alpha/R=0.8 \times 10^3$ N/m² y la línea punteada $\alpha/R=0.4 \times 10^3$ N/m².

Una disminución en α/R tiene en cuenta el ensanchamiento de la respuesta viscoelástica, sin embargo cuando esto sucede surge una respuesta bimodal que no está presente en los resultados experimentales. La variación en este parámetro se debe fundamentalmente al tamaño de la fase dispersa, se podría suponer que el LDPE tiene una distribución de tamaños muy ancha y que esto originara una variación en el parámetro R , incluso se podría considerar que la tensión interfacial, α , variará ligeramente debido a que el cambio de forma en la fase dispersa, mejorara la interacción entre ambos componentes. Aún teniendo en cuenta estas consideraciones una disminución de un orden de magnitud en el parámetro α/R , implica una disminución enorme en el tamaño de la fase dispersa. Por lo que esta hipótesis es bastante cuestionable, y más teniendo en cuenta que en la mezcla LLDPE1/LDPE5, este hecho no se ha observado tratándose de la misma fase dispersa y las mismas condiciones de mezclado.

La segunda hipótesis también se puede descartar fácilmente, si se tiene en cuenta que las condiciones de mezclado son las mismas en todos los casos. Los

polímeros son similares y no tiene sentido que en el caso del LLDPE1 no se produzca degradación y esta ocurra en el LLDPE3. El tiempo que los polímeros permanecen en la extrusora a alta temperatura es muy escaso e insuficiente para que se produzca la degradación. Además las medidas realizadas en las muestras del LLDPE3, obtenidas a partir de películas distintas son totalmente repetitivas. Por lo que la hipótesis más factible y que se va a desarrollar a continuación es la de la existencia de una interfase gruesa, que tenga sus propias características viscoelásticas.

La mayoría de sistemas heterogéneos exhiben una mala adhesión como consecuencia de una débil interacción entre los componentes. Una buena interacción entre los componentes podría promover la acumulación de ciertas especies en la interfase lo que mejoraría la adhesión entre los componentes de la mezclas.²⁰⁸ Desde un punto de vista microscópico esta interacción aumentaría el espesor de la interfase separando los dominios de los dos polímeros. El grupo de Friedrich y col.²⁰⁹ fue el primero en obtener evidencias experimentales de este tipo de interfase que Palierne ya adelantaba desde un punto de vista teórico en su modelo extendido. Encuentran este tipo de interfase en mezclas de poliestireno (PS) con polimetacrilato de metilo (PMMA) (PS-7.5 wt % / PMMA-92.5 wt %) a las que añaden un tercer componente, al que llaman compatibilizante, en este caso añaden un 1% de un copolímero dibloque simétrico poli(estireno-*b*-metil metacrilato), P(S-*b*-MMA), o poli(ciclohexil metacrilato- *b*-metil metacrilato), P(CHMA-*b*-MMA). Al añadirle el compatibilizante surge una relajación adicional en la zona de tiempos altos (con un tiempo de relajación τ_β). En la **Figura V.11** se muestra de manera esquemática los resultados experimentales obtenidos por este grupo.²⁰⁹ Este tipo de respuesta viscoelástica ha sido observada por varios grupos en distintos sistemas poliméricos.^{205,207,210-212} La gran diferencia, respecto al ejemplo aquí planteado, es que este mecanismo adicional únicamente ha sido observado, hasta el momento, en mezclas inmiscibles compatibilizadas. En la siguiente sección se va a intentar probar este hecho.

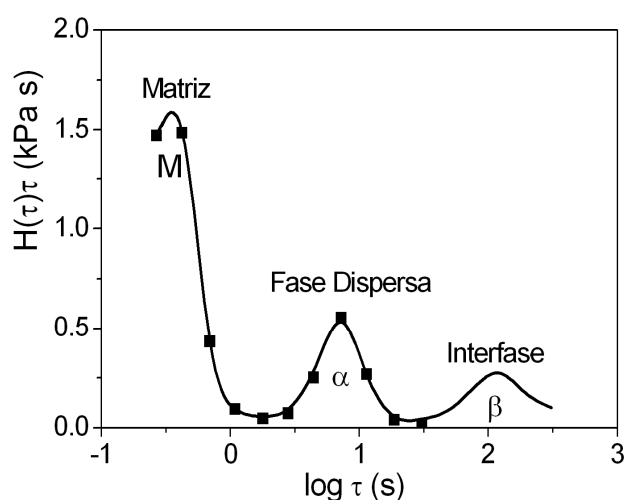


Figura V.11. Representación esquemática de los resultados experimentales del grupo del Prof. Friedrich.²⁰⁹ Los símbolos representan el espectro calculado para una mezcla inmiscible de PS (monodisperso) / PMMA (92.5/7.5% en peso) y la línea el espectro obtenido cuando se añade un 1% de compatibilizante.

V.2.2. Identificación de la Interfase

Esta sección está destinada a probar la hipótesis formulada en la **sección V.2.1** la existencia de una interfase gruesa que tenga sus propias características viscoelásticas en el caso de las mezclas con LLDPE3. Para intentar identificar esta interfase se va a transformar la respuesta viscoelástica al espectro de tiempos de relajación.

V.2.2.a. Espectros de Relajación de las Mezclas LLDPE / LDPE

El espectro de tiempos de relajación es una función de todos los modos de relajación del sistema y describe la importancia que tiene cada uno de ellos y la escala temporal en la que aparece. Sin embargo, el espectro no se puede obtener directamente, pero sí es posible calcularlo a partir de experimentos reológicos o dinamo-mecánicos.²¹³

Desafortunadamente presenta un inconveniente, a partir de un espectro podemos calcular los datos reológicos inequívocamente, pero el camino inverso no es único, es decir, a partir de unos datos reológicos se puede obtener a varios espectros.

La gran ventaja de los espectros de relajación frente a la respuesta reológica, reside en que algunos procesos moleculares se detectan mucho mejor. Este es el caso de la distribución de pesos moleculares, ensanchando el espectro a medida que esta aumenta, o la presencia de ramificación de cadena larga, que origina un hombro adicional en la zona del espectro de tiempos altos. En este caso, se va a aplicar esta metodología para intentar aislar el efecto de la interfase.

La relación entre el espectro de relajación $H(\tau)$ y los módulos dinámicos, G' y G'' se puede expresar mediante las **Ec. V.5** y **Ec. V.6**.¹⁵²

$$G'(\omega) = \sum_i h_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{Ec. V.5}$$

$$G''(\omega) = \sum_i h_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{Ec. V.6}$$

La transformación de los datos dinámicos al espectro de relajación se ha realizado siguiendo un procedimiento de ajuste que solventa un fenómeno indeseado que se conoce como *mal planteado* (del inglés “ill-posed”). Los tiempos de relajación, τ_i , se fijan a intervalos constantes τ_i/τ_{i-1} , con $\tau_{\min}=1/\omega_{\max}$. En estas condiciones, el intervalo de tiempos de relajación esta relacionado con el intervalo de frecuencias experimental. Una vez obtenida la función continua se obtiene $H(\tau)$ según la **Ec. V.7**.²¹⁴

$$h_i(\tau_i) = H(\tau) \Delta \ln \tau \approx H(\tau) \ln \left(\frac{\tau_i}{\tau_{i-1}} \right) \quad \text{Ec. V.7}$$

En la **Figura V.12** se muestran los espectros obtenidos para las mezclas LLDPE / LDPE5 al 15% con ambas matrices (LLDPE1 y LLDPE3). Los tiempos de relajación característicos se obtienen del máximo de los picos.

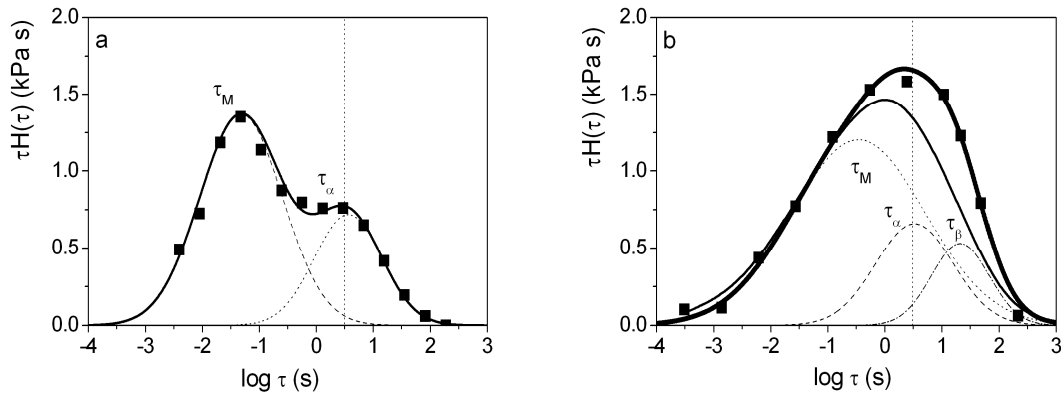


Figura V.12. Espectros de relajación para las mezclas LLDPE/LDPE5 al 15% (■) a $T_R = 190$ °C. a) la matriz es LLDPE1, la línea continua representa la aplicación del modelo de Palierne con $\alpha/R = 4.0 \times 10^3$ N/m² y las líneas discontinuas representan la relajación principal de la mezcla (M) y la relajación de forma de la fase dispersa (α). La línea punteada vertical indica el valor del tiempo de relajación del LDPE5. b) la matriz es LLDPE3, las líneas representan lo mismo que en la figura a y también hay dos líneas adicionales. Otra línea discontinua que indica el mecanismo asociado a la presencia de una interfase gruesa (β) y una línea gruesa continua que representa la suma de las tres contribuciones que aparecen en el espectro.

Como ya se ha señalado en la **sección V.2.1**, las muestras con la matriz LLDPE1, **Figura V.12.a**, exhiben una respuesta bimodal. El tiempo de relajación principal, denominado τ_M , es muy similar al que caracteriza al LLDPE1 puro, y está ligeramente desplazado hacia tiempos mayores, mientras que la contribución de mayor tiempo de relajación, τ_α , se corresponde con el mecanismo asociado a la deformación de las gotas que forman la fase dispersa inmersa en la matriz, según el modelo de Palierne. Y este valor coincide prácticamente con el tiempo de relajación que tiene el del polímero puro (LDPE) que constituye la fase dispersa (línea discontinua vertical). Esto indica que la matriz es la que gobierna la respuesta viscoelástica en la zona de altas frecuencias, mientras que la fase dispersa es la que manda en la región terminal. Este comportamiento ya está sugiriendo inmiscibilidad, que es confirmada al aplicar el modelo de Palierne, con un valor de $\alpha/R = 4.0 \times 10^3$ N/m². Se observa como el comportamiento predicho coincide totalmente con el experimental. En las mezclas con matriz LLDPE3, **Figura V.12.b**, aparece un único pico muy ancho, si en el anterior caso la bimodalidad sugiere inmiscibilidad, en este caso no se puede hablar de

miscibilidad, como se vio en la **sección V.2.1**, sino más bien de un único mecanismo cooperativo, que también sugiere una única dependencia con la temperatura, **sección V.1**. En este único pico están solapadas las contribuciones que se han observado para la mezcla LLDPE1/LDPE5 (M y α), pero además es necesario introducir una contribución adicional para explicar el espectro completamente. Esto es lo que representa la línea continua más gruesa que explica a la perfección los resultados experimentales. Mientras que la línea más fina, proveniente de la aplicación del modelo de Palierne, que es incapaz de explicar el espectro en la zona de bajas frecuencias. La nueva contribución se ha interpretado como la contribución interfacial, β .

La pregunta que surge al observar estos resultados es como dos tipos de mezclas tan similares originan comportamientos tan diferentes. El hecho de que en las mezclas con matriz LLDPE3 surja una contribución interfacial, esta indicando que la interacción entre el LLDPE3 y los LDPE es mucho más fuerte que en el caso de emplear LLDPE1. Esta mayor interacción, también se ha observado a partir de los termogramas de las mezclas, en la **sección III.1**, observándose que la contribución lineal proveniente del LLDPE3 desaparece. El LLDPE3 es un material con una arquitectura molecular muy compleja que se puede describir como una mezcla formada por una fracción menos ramificada de alto peso molecular que se encuentra inmersa en una matriz de polietileno con ramificaciones de cadena corta de menor peso molecular. La cola menos ramificada del LLDPE3 posee valores de tiempo de relajación altos, del mismo orden que los tiempos de relajación de las especies ramificadas que constituyen la fase dispersa, LDPE. En la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos que afirman que mezclas de polietilenos lineales (HDPE) y LDPE son miscibles,^{47,48} y en el estado sólido la segregación molecular sucede a altos contenidos de ramificación de cadena corta, alrededor de 20 ramas/ 1000 átomos de carbono,^{14,15} por lo que resulta bastante probable que exista interacción entre la fracción menos ramificada del LLDPE3 y las especies moleculares de la fase dispersa. Sería esta interacción entre ambos componentes la que origine una interfase gruesa, lo que coincide plenamente con lo observado en los termogramas de las mezclas. En la **Figura V.13** se muestra un esquema de cómo sería esta interfase. Esta idea es similar a la propuesta por Wagner y col.²¹⁵ donde proponen un sistema con dos fases

una compuesta por las ramificaciones de cadena corta del LLDPE y LDPE y otra fase compuesta por las cadenas más largas de ambos componentes.

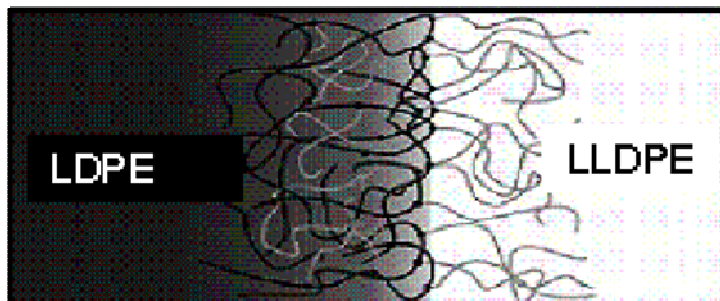


Figura V.13. Representación esquemática de la interfase formada en las mezclas de LLDPE3/LDPE.

El estudio previo del polímero LLDPE1 no arroja ninguna evidencia experimental de que este material posea una fracción lineal, al ser obtenido por catálisis metalocénica las ramificaciones de cadena corta están distribuidas uniformemente. Esta estructura del LLDPE1 es la que posiblemente provoca la inmiscibilidad con los LDPE, ya que entre ambos componentes la interacción es débil originando una interfase fina cuyas características viscoelásticas son despreciables. Según los resultados obtenidos, cambiar el tipo de matriz es suficiente para modificar la interacción que se establece entre ambos componentes de una manera significativa. Además de evaluar estos dos tipos de mezclas, se va a realizar un estudio comparativo de mezclas constituidas por otras matrices con objeto de establecer la importancia del tipo de matriz en la interacción con la fase dispersa. Se ha realizado un estudio en el que intervienen mezclas constituidas por LDPE5 como fase dispersa con otros dos LLDPE (LLDPE2 y LLDPE4), que aunque ambos son Ziegler-Natta, poseen distinta heterogeneidad molecular, tal y como ha quedado demostrado en la **sección IV.2**. En la **Figura V.14** están representados G' , G'' y η'' para la mezcla LLDPE2/LLDPE5. En este caso el modelo de Palierne se cumple para un valor de $\alpha/R=4.0 \times 10^3 \text{ N/m}^2$. Aunque este material se ha obtenido por la misma ruta sintética que el LLDPE3, su respuesta reológica muestra que es más homogéneo que el LLDPE3. Precisamente esa homogeneidad, es la responsable de la menor interacción con la fase dispersa lo que se traduce en una mezcla con una interfase entre ambos componentes muy débil, que cumple perfectamente el modelo de mezcla inmiscible.

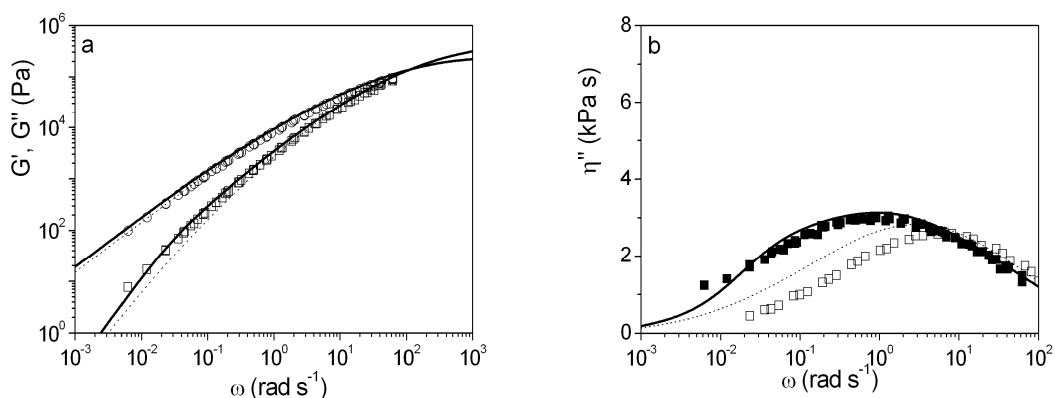


Figura V.14. Mezcla LLDPE2/LDPE5 (85/15), a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para LLDPE2/LDPE5 (■) y el LLDPE2 (□). Las líneas punteadas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas continuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4\times 10^3\text{ N/m}^2$.

En el siguiente ejemplo, también se estudia una matriz Ziegler-Natta, pero esta vez, tiene una arquitectura molecular más compleja que el LLDPE3. En la **Figura V.15** se representa la mezcla LLDPE4/LDPE5, que en este caso es a una proporción ligeramente distinta (80/20). Al aplicar los modelos el resultado es sorprendente. Nuevamente como ocurría en el caso de LLDPE3/LDPE5 aparece una única respuesta ancha, como las especies implicadas son muy heterogéneas todo parece indicar que nuevamente se va a poder identificar una contribución adicional correspondiente a la interfase. Sin embargo, al aplicar los modelos el resultado es inesperado, ya que esta mezcla es miscible. Claramente cumple el modelo de doble reptación, incluso si se analiza la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' . En la **Figura V.15** también está representado el modelo de Palierne para demostrar que el comportamiento predicho para una mezcla inmiscible no se parece a la evidencia experimental.

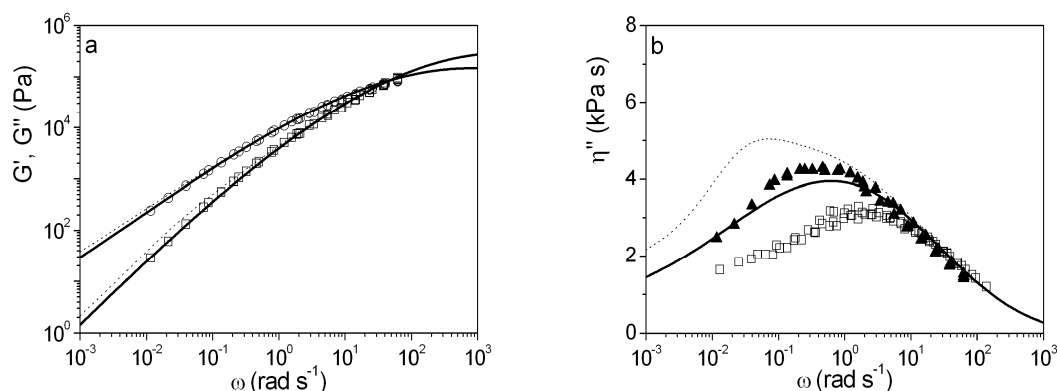


Figura V.15. Mezcla LLDPE4/LDPE5 (80/20), a la $T_R = 190$ °C. a) representación de los módulos dinámicos, G' (cuadrados) y G'' (círculos) frente a la frecuencia de oscilación; b) representación de la componente fuera de fase de la viscosidad compleja frente a la frecuencia de oscilación para LLDPE4/LDPE5 (■) y el LLDPE4 (□). Las líneas continuas presentes en todas las figuras representan los resultados del modelo de doble reptación (sistemas miscibles). Las líneas discontinuas representan el modelo de Palierne (sistemas inmiscibles) con $\alpha/R=4 \times 10^3$ N/m².

Este resultado es bastante sorprendente, según lo que se había estudiado hasta ahora en esta memoria de Tesis, sin embargo parece ser la clave de la gran controversia que existe en la bibliografía. No es que unos autores digan que las mezclas LLDPE/LDPE son miscibles o inmiscibles, y se encuentren equivocados o no. Es que al existir tantas posibilidades de generar nuevas arquitecturas moleculares en los LLDPE, hace que no se pueda generalizar y haya que estudiar cada mezcla al detalle. En este apartado se ha visto como tres LLDPE Ziegler-Natta, generan con el mismo LDPE (LDPE5): mezclas inmiscibles (LLDPE2/LDPE5); mezclas con una cierta interacción que se podrían denominar mezclas compatibles (LLDPE3/LDPE5); y mezclas totalmente miscibles a nivel segmental (LLDPE4/LDPE5). Según estos resultados a medida que aumenta la heterogeneidad de la matriz, aumenta la interacción con el LDPE, llegando incluso a obtener la miscibilidad total en el estado fundido.

A lo largo de esta sección se está haciendo hincapié en el tipo de matriz. A continuación, se van a analizar los espectros de las matrices estudiadas con otros LDPE como fases dispersas. Esto es lo que se representa en la **Figura V.16**.

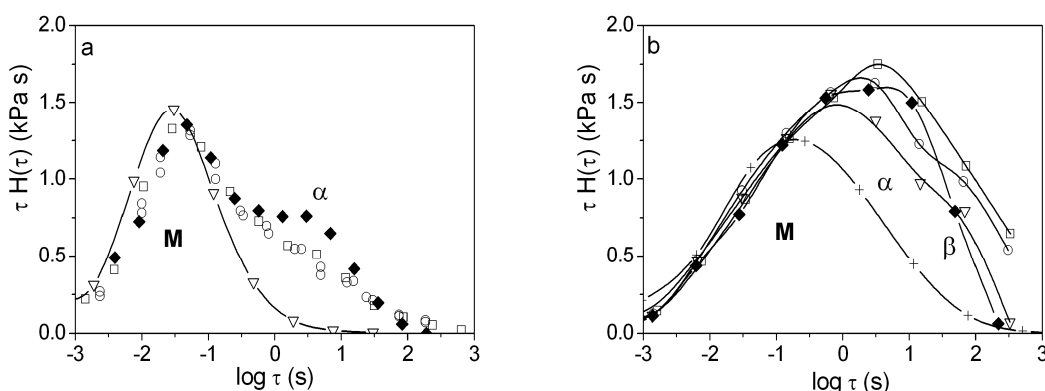


Figura V.16. Espectros de relajación para las mezclas LLDPE/LDPE al 15% a la $T_R = 190$ °C. a) espectro de relajación del LLDPE1 (+) y sus mezclas con LDPE: (□) LDPE1; (○) LDPE2; (▽) LDPE4 y (◆) LDPE5. b) espectro de relajación del LLDPE3 (+) y sus mezclas con LDPE (los símbolos son los mismos que en la figura a).

En las mezclas con la matriz LLDPE1, **Figura V.16.a**, nuevamente surge una respuesta bimodal que se puede explicar perfectamente aplicando el modelo de Paliarne y no se evidencia un mecanismo de relajación adicional a tiempos elevados que pudiera asociarse a la presencia de la interfase. En este grupo de mezclas, la que contiene LDPE5 no sigue la tendencia general. En este caso el proceso de deformación de la fase dispersa, α , cobra más importancia que en el resto. Conviene recordar que el LDPE5 es un material mucho más homogéneo que presenta tiempos de relajación más bajos que el resto y eso se debe al método de síntesis empleado (ver **Tabla IV.2**). El espectro de las otras mezclas es prácticamente idéntico, todos son LDPE obtenidos por autoclave.

En el caso de las mezclas con LLDPE3, **Figura V.16.b**, el espectro de relajación que se obtiene es mucho más complejo. En todos los casos esta presente el proceso de relajación relacionado con la interfase, β . A diferencia de las mezclas con LLDPE1, aquí se produce una clara variación del espectro en función de la fase dispersa. Esto indica que β depende en gran medida del tipo de fase dispersa. Para identificar mejor este efecto, en la **Figura V.17** están representados los espectros de las mezclas de LLDPE3 con diferentes LDPE, tres LDPE de autoclave con diferentes índices de fluidez (IF) (LDPE1 a LDPE4), y un LDPE tubular (LDPE5). Para poder

aislar la contribución β , se ha aplicado el modelo de Palierne para cada caso, con un valor $\alpha/R=4.0 \times 10^3$ N/m² y sumar al espectro resultante una contribución adicional (gaussiana) que permita ajustar los datos experimentales.

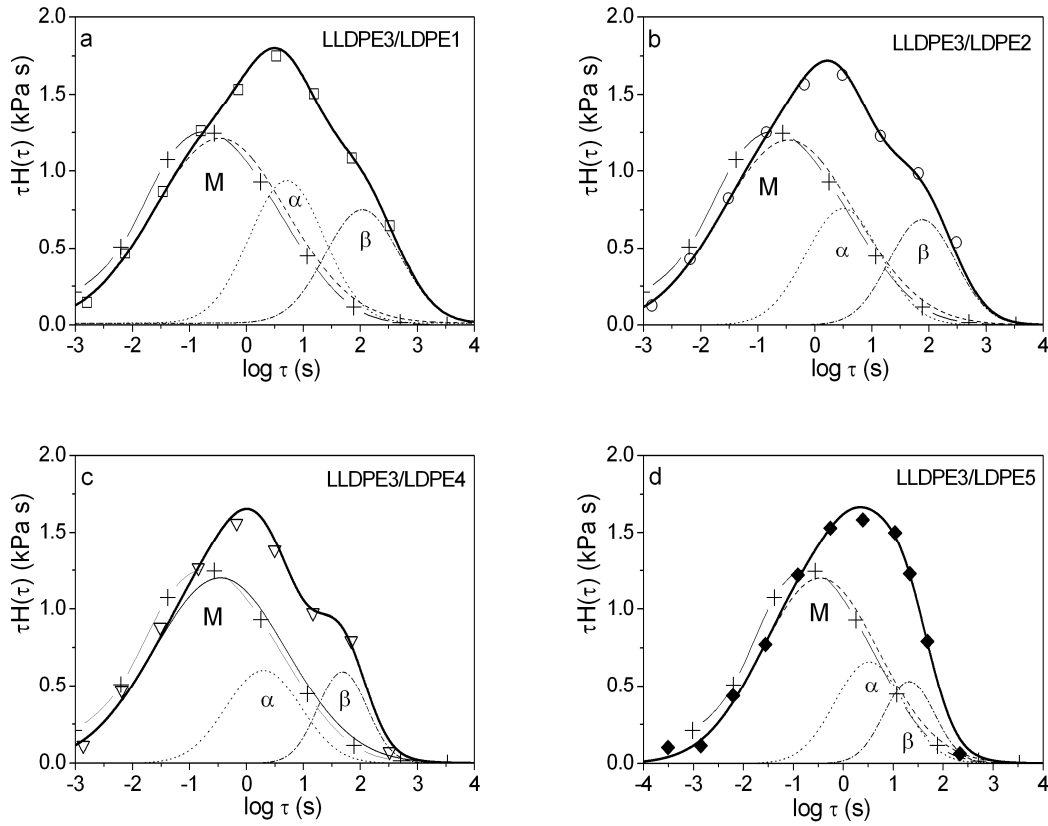


Figura V.17. Espectros de relajación para la mezclas: a) LLDPE3/LDPE1; b) LLDPE3/LDPE2; c) LLDPE3/LDPE4; d) LLDPE3/LDPE5, al 15% a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos corresponden al espectro experimental de la mezcla; (+) es el espectro de relajación del LLDPE3; la línea gruesa es la suma de las tres contribuciones mientras que las líneas discontinuas representan cada una de las contribuciones que se han aislado en la mezcla (M, α y β).

En las mezclas con LDPE de autoclave, hay una disminución sistemática de la contribución interfacial a medida que aumenta el IF del LDPE, es decir, la fase dispersa es menos compleja molecularmente. En el caso de la mezcla constituida por el LDPE tubular (LDPE5), se obtiene una única respuesta, posiblemente debido a que al ser más un material más homogéneo su contribución solapa con la de la matriz. La contribución interfacial, β , en este caso es la menor de todas, muy por debajo de la

contribución que se obtiene con el LDPE2, que tiene un índice de fluidez similar. El LDPE5 no se puede comparar directamente con sus compañeros, ya que es el único que ha sido sintetizado por un proceso distinto. Se sabe que los LDPE tubulares son más homogéneos que los obtenidos por autoclave, por lo que esto sí permite obtener una variación sistemática de la interfase con la arquitectura molecular del LDPE.

En cualquier caso es claro que a medida que disminuye la complejidad molecular del LDPE, disminuye la componente interfacial en la mezcla. Para facilitar la comparación de la componente interfacial, en la **Figura V.18** se recoge la amplitud de esta contribución para todas las muestras estudiadas. La relajación asociada a la interfase, β , como se intuía en la **Figura V.17** parece depender de la arquitectura molecular de la fase dispersa, esto es lógico si se tiene en cuenta la naturaleza de la interfase que aquí se plantea, ya que en ella intervienen tanto especies que provienen de la matriz como de la fase dispersa. Además, los resultados obtenidos en el estudio calorimétrico, **sección III.1**, sugieren que la cantidad de material que forma parte de la interfase es la misma en todas las mezclas, por lo que un cambio en la componente interfacial no se puede atribuir a un cambio en la cantidad de material presente en la interfase. Las características viscoelásticas interfaciales se pueden definir mediante dos parámetros, el tiempo de relajación, τ_β , que es el tiempo de relajación máximo de la componente adicional en el espectro de relajación, y la fortaleza de la interfase, H_β , que se define como la intensidad de la señal viscoelástica de dicha componente. Estas variables se representan en la **Figura V.19**. Ambas magnitudes muestran una variación sistemática en función de las características del segundo componente. En la **Figura V.19.a** están representados los tiempos de relajación del sistema, obtenidos a través de los espectros de relajación, en función del índice de fluidez (IF) de la fase dispersa, el tiempo de relajación asociado a la fase dispersa, τ_α , sigue la misma tendencia en todos los casos; sin embargo en el tiempo de relajación asociado a la interfase, τ_β , sí se diferencian dos grupos: por un lado se observa que en todos los LDPE de autoclave, τ_β se desplaza a tiempos mayores cuando el IF de la fase dispersa disminuye, es decir cuando la viscosidad y tiempo de relajación aumentan; y por otro lado, se encuentra el LDPE5, que debido a su arquitectura molecular más homogénea origina un τ_β menos importante que el del resto de LDPE. En la **Figura V.19.b** se representa la fortaleza de la interfase, H_β , en función

de la capacitancia en el estado estacionario de la fase dispersa ($J_e^0 = \tau_0/\eta_0$), este parámetro tiene en cuenta las características viscoelásticas del LDPE, en este caso todos los puntos se ajustan a una recta que indica que la contribución interfacial se hace más importante en la mezcla que tiene el LDPE (LDPE1) más complejo y ramificado de todo el estudio. Mientras que el LDPE5, obtenido en un reactor tubular origina la contribución interfacial más pequeña. Por lo que el resultado obtenido en este apartado implica que las características viscoelásticas de la zona interfacial juegan un papel determinante.

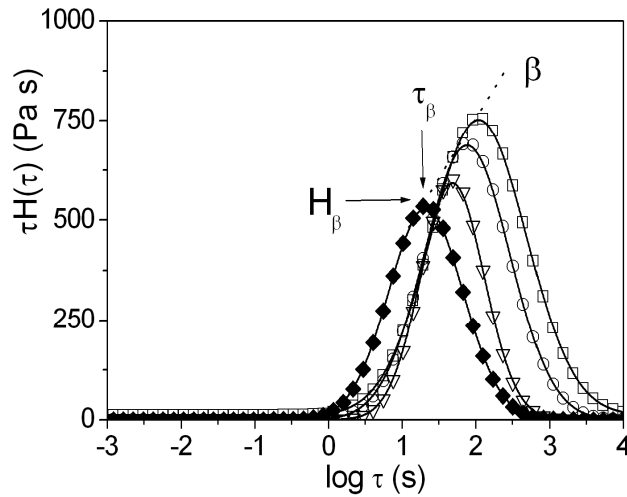


Figura V.18. Contribución interfacial, β , para las mezclas con matriz LLDPE3 al 15% y a la $T_R = 190$ °C. Los símbolos representan las distintas mezclas, en función del tipo de fase dispersa: (\square) LDPE1; (\circ) LDPE2; (∇) LDPE4 y (\blacklozenge) LDPE5.

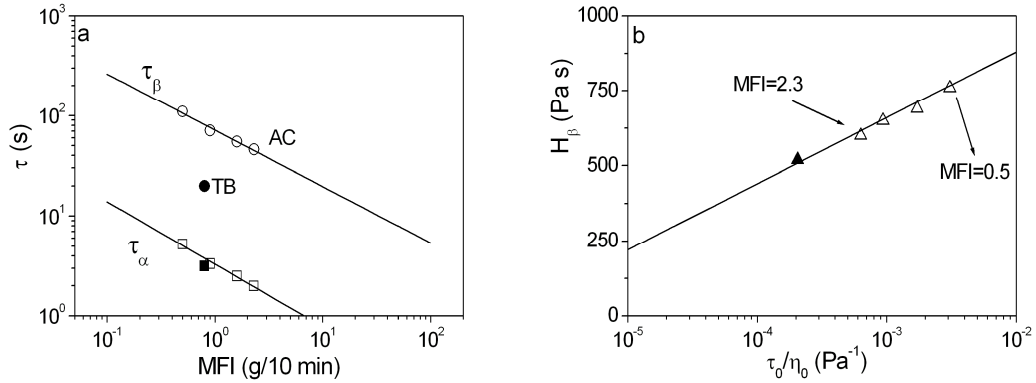


Figura V.19. Variación de parámetros característicos de la interfase, en las mezclas LLDPE3/LDPE a la $T_R = 190$ °C. a) Tiempos de relajación del sistema, τ_α (\square) y τ_β (\circ), en función del índice de fluidez de la fase dispersa. b) La fortaleza de la interfase H_β (\triangle) en función del cociente entre el tiempo de relajación y la viscosidad newtoniana de la fase dispersa, τ_0/η_0 . Los símbolos huecos se corresponden con las mezclas formadas por los LDPE de autoclave, mientras que los símbolos rellenos se refieren a la mezcla LLDPE3/LDPE5.

Friedrich y col. establecen una expresión entre τ_β y las características moleculares de la interfase.²⁰⁵ Para intentar evaluar qué parámetros moleculares del LDPE son los que influyen en el tiempo de relajación de la interfase que se forma, se ha representado para todas las mezclas esta ecuación, que expresa el tiempo de relajación asociado a la interfase en función de características propias de la mezcla y del componente interfacial:

$$\tau_\beta \cong \frac{(\eta_m + \eta_d)}{k_B T} \frac{3\phi_d M_i}{\phi_i \rho_i N_A} \quad \text{Ec. V.8}$$

donde η_m es la viscosidad de la matriz, η_d es la viscosidad de la fase dispersa, ϕ_d es la fracción en volumen de la fase dispersa, M_i el peso molecular del componente interfacial, ϕ_i es la fracción en volumen del componente interfacial, ρ_i es la densidad del componente interfacial, k_B es la constante de Boltzmann y N_A es el número de Avogadro. En este caso, como la interfase se ha formado únicamente entre los dos componentes de la mezclas (no es adición de un tercer componente) se desconoce tanto M_i , ϕ_i , como ρ_i . En la **Figura V.20.a** se ha representado el valor de τ_β obtenido

experimentalmente en función de una serie de parámetros conocidos en las mezclas. Del conjunto de magnitudes representadas en el eje x, la única variable en las mezclas es la viscosidad de la fase dispersa, η_d , por lo que se observa un fuerte efecto de η_d en el valor de τ_β , y nuevamente la mezcla con LDPE5 se desmarca de la tendencia general, por lo que la viscosidad no puede ser el único factor, aunque parece el más importante, que influye en el tiempo de relajación. Introduciendo en la **Ec. V.8** el valor de τ_β obtenido experimentalmente, se puede calcular la relación $M_i/\phi_i\rho_i$, que muestra las características moleculares de la interfase. Esto es lo que se muestra en la **Figura V.20.b**. Esta relación es mucho menor en el caso del LDPE5, lo que es consecuente con la distinta topología y características moleculares de las macromoléculas que forman este material. Extraer conclusiones sobre los valores obtenidos en la familia de LDPE de autoclave es mas complicado, ya que no se producen variaciones sistemáticas en el cociente M_i/ϕ_i , lo que es indicativo de que la densidad de moléculas en la interfase es constante en este caso.

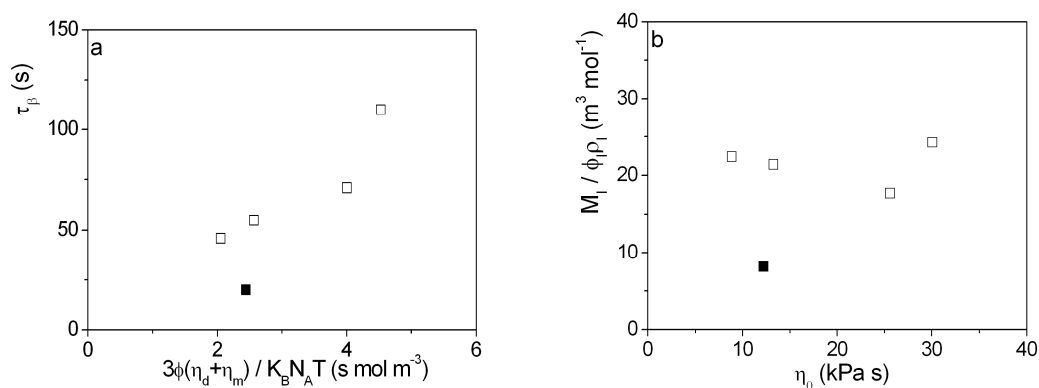


Figura V.20. a) Representación de τ_β , obtenido experimentalmente en función de una serie de parámetros presentes en la ecuación obtenida por Friedrich y col.²⁰⁵ (**Ec. V.8**) a la $T_R = 190$ °C. b) Representación de las características moleculares de la interfase ($M_i/\phi_i\rho_i$) en función de la viscosidad de la fase dispersa (η_0).

V.2.2.b. Modelo de Palierne Extendido

Una vez aislada la contribución interfacial de los resultados experimentales, se va a aplicar el modelo de Palierne extendido, modificado por Jacobs y col.²⁰⁶ Estos autores partieron del modelo de Palierne considerando un término adicional a la deformación de las gotas pero que tuviera en cuenta las propiedades viscoelásticas de la interfase.

La aproximación que realiza es considerar el módulo de dilatación interfacial $\beta' = 0$, lo que significa que la tensión interfacial siempre es isotrópica y una segunda aproximación que se puede realizar según Oldroyd y col.²¹⁶ es suponer el módulo del esfuerzo interfacial, β'' , independiente de la frecuencia, es decir se asume una interfase completamente elástica. Como han señalado estos autores, para que se cumpla esta aproximación se requieren dos condiciones. La primera es que exista un mecanismo de relajación adicional además de la relajación de forma de las gotas, y en segundo lugar que el valor de viscosidad Newtoniana, η_0 , de las mezclas solo dependa de la cantidad de fase dispersa y no de la naturaleza de la interfase. Teniendo en cuenta estas consideraciones, Van Hemelrijck y col.²¹⁰ llegaron a una expresión para el módulo elástico, G' , con sólo dos parámetros α/R y β''/R como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$G'(\omega) = \frac{G'_m(\omega)(y^2 + z^2 + \phi(xy + qz) - 6\phi^2(x^2 + q^2)) - 5G''_m(\omega)\phi(qy - xz)}{(y - 2\phi x)^2 + (z - 2\phi q)^2} \quad \text{Ec. V.9}$$

donde y , z , x e y se definen según las **Ec. V.10-Ec. V.13**:

$$\begin{aligned} x = & [G'_d(\omega) - G'_m(\omega)][19G'_d(\omega) + 16G'_m(\omega)] - [G''_d(\omega) - G''_m(\omega)][19G''_d(\omega) + 16G''_m(\omega)] \\ & + 4 \frac{\alpha}{R} [5G'_d(\omega) + 2G'_m(\omega)] + \frac{2\beta''}{R} \left[13G'_d(\omega) + 8G'_m(\omega) + 8 \frac{\alpha}{R} \right] \end{aligned} \quad \text{Ec. V.10}$$

$$q = [G_d'(\omega) - G_m'(\omega)][19G_d''(\omega) + 16G_m''(\omega)] + [G_d''(\omega) - G_m''(\omega)][19G_d'(\omega) + 16G_m'(\omega)]$$

$$+ 4 \frac{\alpha}{R} [5G_d''(\omega) + 2G_m''(\omega)] + \frac{2\beta''}{R} [13G_d''(\omega) + 8G_m''(\omega)]$$

Ec.V.11

$$y = [2G_d'(\omega) + 3G_m'(\omega)][19G_d''(\omega) + 16G_m''(\omega)] - [2G_d''(\omega) + 3G_m''(\omega)][19G_d'(\omega) + 16G_m'(\omega)]$$

$$+ 40 \frac{\alpha}{R} [G_d'(\omega) + G_m'(\omega)] + \frac{4\beta''}{R} [13G_d'(\omega) + 12G_m'(\omega) + 8 \frac{\alpha}{R}]$$

Ec. V.12

$$z = [2G_d'' + 3G_m''(\omega)][19G_d'(\omega) + 16G_m'(\omega)] + [2G_d' + 3G_m'(\omega)][19G_d'' + 16G_m'']$$

$$+ 40 \frac{\alpha}{R} [G_d''(\omega) + G_m''(\omega)] + \frac{4\beta''}{R} [13G_d''(\omega) + 12G_m''(\omega)]$$

Ec. V.13

A partir de estas ecuaciones (**Ec. V.9-Ec. V.13**) se ajustan los datos experimentales de G' y η'' con el modelo de Palierne extendido, como se puede ver en la **Figura V.21** para algunas de las mezclas de LLDPE3/ LDPE.

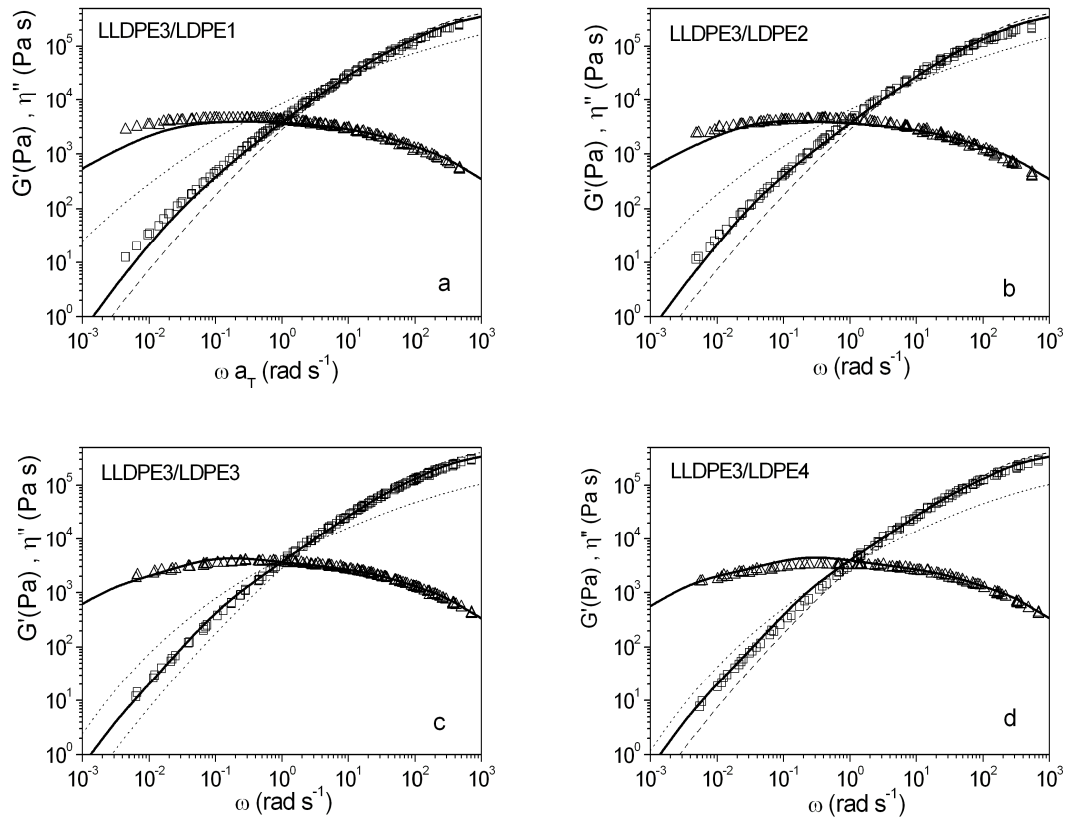


Figura V.21. Aplicación del modelo de Palierne extendido considera el término de la respuesta viscoelástica de la interfase, para diferentes valores de α/R y β''/R a G' (\square) y η'' (\triangle) para las mezclas LLDPE3/LDPE al 15% y a la $T_R = 190$ °C. a) LLDPE3/LDPE1; b) LLDPE3/LDPE2; c) LLDPE3/LDPE3; d) LLDPE3/LDPE4. Las líneas continuas representan el modelo aplicado mientras que las líneas discontinuas (LLDPE) y punteadas (LDPE) son el resultado del módulo elástico de los polímeros puros.

Las datos se ajustan bastante bien considerando unos valores de $\beta''/R = 0.25-0.50 \times 10^3$ N/m² y $\alpha/R = 1.5-8.0 \times 10^3$ N/m² dependiendo el tipo de fase dispersa (**Tabla V.2**). El ajuste en todos los casos es mejor que el obtenido con el modelo de Palierne simple. Sin embargo, en las mezclas cuya componente interfacial es más importante (fases dispersas de viscosidad mayor) el modelo predice valores inferiores de G' y η'' en la zona de bajas frecuencias (**Figura V.21.a** y **Figura V.21.b**). Esto era de esperar ya que una de las limitaciones del modelo, como se indicó al principio de este apartado, es que no considera el efecto de la naturaleza de la interfase en la viscosidad. Y en este caso, debido a las particulares características de la interfase que

se esta generando sí depende de la naturaleza de los materiales involucrados, como ya ha quedado demostrado en la **sección V.2.2.a**

Con el valor de estos parámetros y empleando las ecuaciones **Ec. V.14** y **Ec. V.15** encontradas por Jacobs y col.,²⁰⁶ se pueden deducir tanto el tiempo de relajación característico del proceso de deformación de la gota, τ_α , como el correspondiente a la respuesta de la interfase, τ_β :

$$\tau_\alpha = \frac{\eta_m R}{\alpha} f(p) \quad \text{Ec. V.14}$$

$$\tau_\beta = \frac{\eta_m (1+p) R}{\beta} f(p) \quad \text{Ec. V.15}$$

donde η_m es la viscosidad de la matriz de la mezcla y α/R y β''/R son los parámetros obtenidos del modelo de Palierne extendido, p es el promedio de la viscosidades entre la matriz y la fase dispersa, y $f(p)$ es una función que tiene en cuenta la influencia del promedio viscoso y varía entre 1 y 2 (en este caso se ha considerado un valor de 1.5). Los tiempos calculados están recogidos en la **Tabla V.2**. Los tiempos de relajación calculados, τ_α y τ_β , a partir del modelo coinciden bastante bien con los resultados obtenidos a partir del ajuste experimental, como se puede ver en la **Figura V.22**.

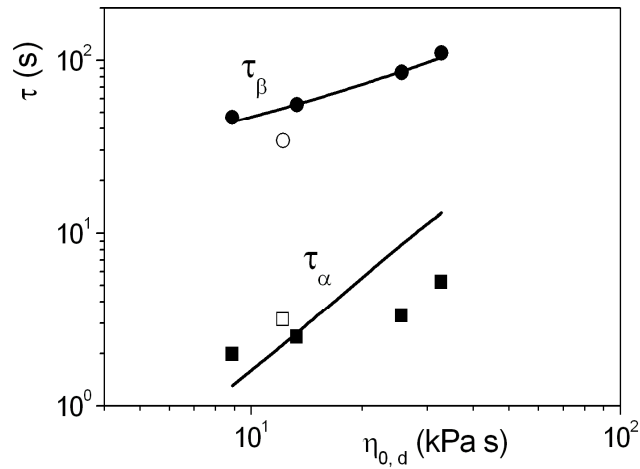


Figura V.22. Tiempos de relajación τ_α (cuadrados) y τ_β (círculos), obtenidos experimentalmente a partir de los espectros de las muestras, comparados con los tiempos de relajación obtenidos a partir del modelo de Palieme extendido (líneas), frente a la viscosidad Newtoniana de la fase dispersa para todas las muestras LLDPE3/LDPE, a $T_R = 190$ °C. Los símbolos rellenos corresponden a las mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos a la mezcla con LDPE5. Las líneas gruesas representan los valores teóricos obtenidos a partir de las **Ec. V.14** y **Ec. V.15**.

En el caso de las mezclas que contienen LDPE de autoclave la correlación es excelente, según estos resultados las mezclas con mayor valor de viscosidad Newtoniana son las que poseen la contribución interfacial más importante. El único caso que se desvía de la tendencia observada es la mezcla LLDPE3/LDPE5 que muestra una contribución interfacial más pequeña de lo que cabría esperar. Seguramente esto se debe a la diferente arquitectura molecular del LDPE5, más homogénea que la del resto de LDPE.

Tabla V.2. Propiedades de las mezclas LLDPE3/LDPE (85/15) a la $T_R = 190^\circ\text{C}$. η_0 es la viscosidad Newtoniana; α/R y β''/R son las características hidrodinámicas de las mezclas obtenidas a partir del modelo de Palierne; τ_α y τ_β son los tiempos de relajación asociados a las respuesta terminal de las mezclas.

Mezcla (85/15)	η_0 (kPa s)	α/R (kN/m ²)	β''/R (kN/m ²)	τ_α^a (s) ($\pm 5\%$)	τ_α^b (s) ($\pm 5\%$)	τ_β^a (s) ($\pm 5\%$)	τ_β^b (s) ($\pm 5\%$)	H_β (Pa s) ($\pm 5\%$)
LLDPE3/LDPE1	17.3 ± 0.2	1.5	0.40	5.24	13.0	110	104	760
LLDPE3/LDPE2	14.6 ± 0.2	2.3	0.40	3.33	8.70	85.2	85.7	690
LLDPE3/LDPE3	13.5 ± 0.1	4.2	0.40	2.50	2.60	55.3	55.0	650
LLDPE3/LDPE4	10.5 ± 0.1	8.0	0.40	1.99	1.30	46.7	43.9	610
LLDPE3/LDPE5	13.5 ± 0.1	3.5	0.60	3.16	3.70	34.0	52.3	520

^aValores obtenidos a partir de un ajuste empírico del espectro de tiempos de relajación.

^bValores obtenidos a partir de las **Ec. V.14** y **Ec. V.15**.

La existencia de la interfase que se forma en las mezclas LLDPE3/LDPE tendrá importantes implicaciones. Probablemente, jugará un papel fundamental en los fenómenos inducidos por el flujo. Parece lógico pensar que las gotas dispersas en la matriz de LLDPE3 no se romperán fácilmente frente a una deformación, y serán mas resistentes cuanto mayor sea la fortaleza de la interfase. Todo lo contrario que las mezclas inmiscibles en las que la interfase no tiene un papel importante,²¹⁰ como sería el caso de las mezclas con LLDPE1 y LLDPE2, las matrices más homogéneas desde el punto de vista microestructural. Este efecto es el que se evaluará en el **capítulo VI**. Sin embargo, la presencia de esta interfase elástica, β , no solo se debe dejar notar en el estado fundido, dónde ya se ha comprobado que juega un papel muy importante, si no que seguramente tendrá influencia en la microestructura y propiedades del estado sólido que presenten los productos finales. Para comprobar si existe una correlación entre la interfase y estas propiedades, en la **sección V.3** se volverán a analizar algunas de estas propiedades.

V.2.3. Modificación de la Interfase

Como se ha comentado anteriormente, los casos de interfase descritos se refieren a la adición de un compatibilizante, por lo que al tratarse de un factor extrínseco controlar la importancia de la interfase es algo sencillo. Sin embargo, en este caso la interfase que se genera no se puede controlar, ya que se forma por la propia naturaleza de los dos componentes, es algo intrínseco. Pero, ¿cómo se podría aumentar o disminuir esta componente según las necesidades, sin tener que modificar la matriz de la mezcla?

A la vista de los resultados obtenidos, parece sencillo aumentar la componente interfacial en una mezcla con el LLDPE3. Bastaría con elegir un LDPE con una estructura muy compleja, como es el caso de los LDPE de autoclave y dentro de estos elegir los de mayor viscosidad. Sin embargo, la interfase generada en estas mezclas origina mayores fenómenos de orientación lo que resulta, como se ha visto en el **capítulo III**, un inconveniente tanto para las propiedades mecánicas, ya que disminuyen estas propiedades en la dirección longitudinal; como para las propiedades ópticas. Por lo que si la formación de la interfase es un fenómeno indeseado, ¿cómo se puede actuar para evitar su formación? Esto es lo que se intenta averiguar en este apartado y para ello se han realizado las pruebas que se señalan a continuación: (i) variar las condiciones de mezclado entre ambos componentes; (ii) emplear el uso de copolímeros y así la interfase variaría en función de la concentración de etileno que posea el copolímero.

V.2.3.a. Efecto del Proceso de Mezcla

En esta sección se elige como fase dispersa el LDPE5, que es el que genera la menor componente interfacial. Si entre ambos componentes se origina la interacción más débil, será la que resulte más fácil de romper, por lo que a priori esta será la mezcla en la que mayores diferencias se podrán apreciar al modificar el proceso de mezclado. Además de la mezcla LLDPE3/LDPE5, se va a estudiar la mezcla LLDPE1/LDPE5. También hay que destacar que en este apartado la proporción es LLDPE/LDPE (80/20). Las mezclas se obtienen en un mezclador Haake, siguiendo dos rutinas distintas: mezclas realizadas en condiciones de mezcla difícil (190 °C y baja cizalla); y condiciones de mezcla fácil (230 °C y elevada cizalla). Para cada proceso de mezclado

existen distintas medidas, correspondientes al tiempo (desde 5 minutos hasta 40 minutos) que permanecen los componentes en el mezclador Haake. En este apartado, a diferencia de los otros, las medidas reológicas se realizan a 160 °C. Este cambio en la temperatura se debe a que estos materiales han sufrido más en el proceso de mezclado y tienen menor estabilidad térmica. Por este motivo, es mejor realizar las medidas a una temperatura inferior para evitar posibles procesos de degradación. En la **Figura V.23** se representa para los tres tipos de mezclas estudiadas, la componente fuera de fase de la viscosidad compleja (η''), que es una magnitud extremadamente sensible a los cambios morfológicos.

En las mezclas que han sufrido un proceso de mezclado fácil (190 °C y cizalla baja), no se observan cambios significativos. La mezcla LLDPE1/LDPE5 en forma de película cumple perfectamente el modelo de Palierne con un valor de $\alpha/R=4000 \text{ N/m}^2$, como se ha observado en la **Figura V.8**. En la **Figura V.23.a** cuando se compara con el modelo se observan desviaciones del comportamiento predicho. Posiblemente, las distintas condiciones de mezclado hayan producido pequeños cambios morfológicos en la mezcla, ya que la mayor discrepancia sucede en la región de frecuencias intermedias (donde se produce la deformación de la gota que constituye la fase dispersa). En la **Figura V.23.b** tampoco se observan grandes variaciones, aunque en este ejemplo sí parece producirse una ligera disminución sistemática respecto al modelo de Palierne que cumple la película de esta mezcla que podrían indicar una leve disminución en la componente interfacial. Sin embargo, esta magnitud reológica, η'' , es muy sensible por lo que variaciones tan sutiles como las que se acaban de mostrar hay que tomarlas con precaución. Para intentar ahondar en el efecto de las condiciones de mezclado, se somete la muestra con interfase a condiciones más severas (230 °C y elevada cizalla). En este caso, al forzar las condiciones sí se observan grandes cambios, **Figura V.23**, pero desgraciadamente no se pueden atribuir a la supresión de la interfase. Únicamente son debidos a un proceso de degradación en el material por las condiciones tan drásticas a las que ha sido sometido.

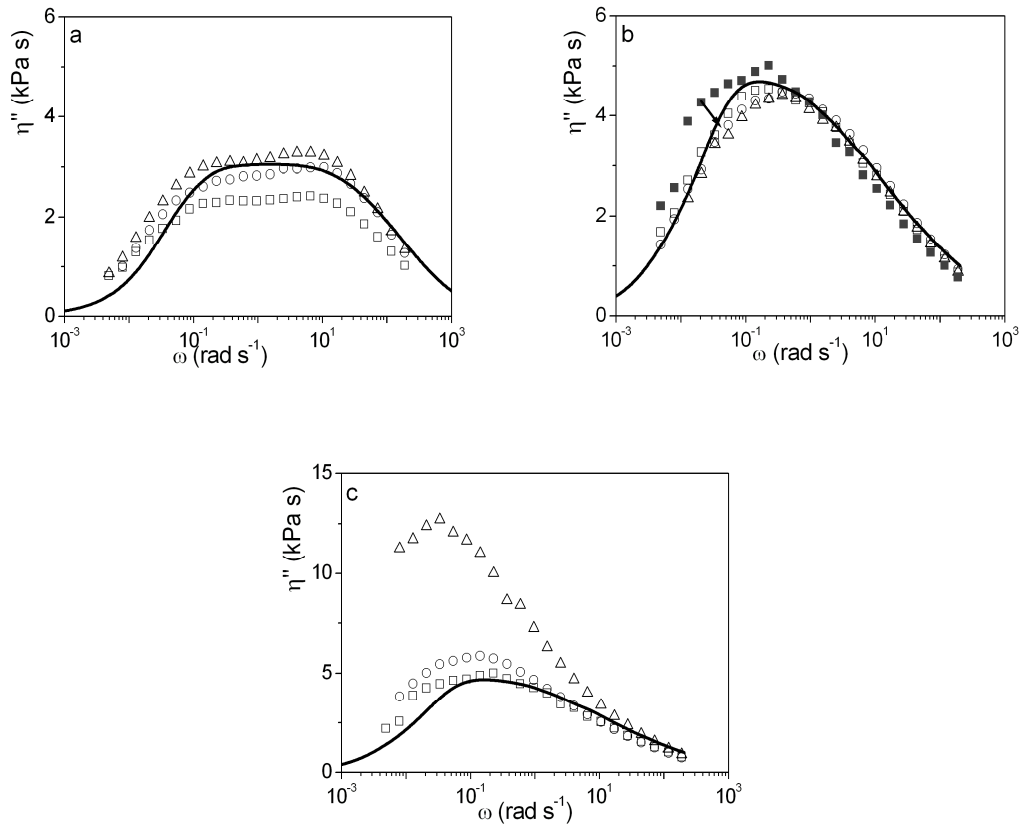


Figura V.23. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, para mezclas LLDPE/LDPE5 (80/20) sometidas a distintas condiciones de mezclado. a) LLDPE1/LDPE5 (mezcla difícil); b) LLDPE3/LDPE5 (mezcla difícil), los símbolos grises rellenos representan la respuesta de LLDPE3/LDPE5 en condiciones de mezcla fácil durante 5 minutos; c) LLDPE3/LDPE5 (mezcla fácil). Los distintos símbolos se corresponden con tiempo de mezclado: 5 minutos (\square); 10 minutos (\diamond); 20 minutos (\circ); 40 minutos (\triangle). Las líneas gruesas representan el modelo de Palierne: LLDPE1/LDPE5, $\alpha/R=4000\text{ N/m}^2$; LLDPE3/LDPE5, $\alpha/R = 3500\text{ N/m}^2$ y $\beta/R = 600\text{ N/m}^2$.

Se puede concluir, que el tiempo de mezclado no afecta en gran medida. La muestra que no posee interfase no es capaz de generarla aunque se fuercen las condiciones; lo que refuerza la hipótesis que se ha planteado sobre la naturaleza de esta interfase, ya que la fracción lineal necesaria para que se forme no está presente en el LLDPE1. Mientras que la muestra con interfase la sigue manteniendo, lo que indica que se trata de una unión muy íntima entre ambos componentes que no necesita de condiciones muy fuertes para que se produzca.

V.2.3.b. Copolímeros de Etileno como Fase Dispersa

En todos los casos vistos hasta ahora, es muy difícil controlar la interfase que se forma, ya que está formada por los dos componentes de la mezcla. Se sabe que las mezclas de polietileno lineal con polipropileno (PP) son inmiscibles.^{46,59,60} Si se emplea como fase dispersa PP no debe existir interfase, o al menos será abrupta, mientras que si se emplean como fase dispersa copolímeros de etileno-propileno, variando la fracción de etileno en el copolímero, se contará con una variable que permita controlar la intensidad de la interfase, ya que únicamente la parte etilénica va a ser la que tenga capacidad para interaccionar con el LLDPE3. En las **Figura V.24** y **Figura V.25** se ha analizado la respuesta viscoelástica de las mezclas de LLDPE3 con un polipropileno (PP) y dos copolímeros de etileno-polipropileno.

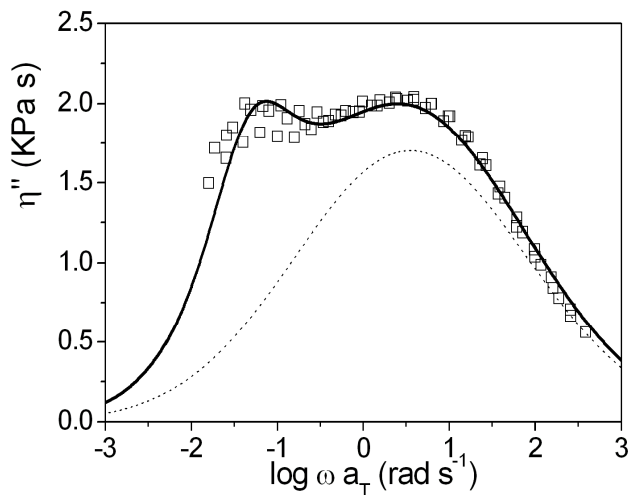


Figura V.24. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T_R = 190$ °C, para la mezcla LLDPE3/PP al 15%. La línea punteada representa el modelo de doble reptación y la línea continua el modelo de Paliarne ($\alpha/R = 1000$ N/m²).

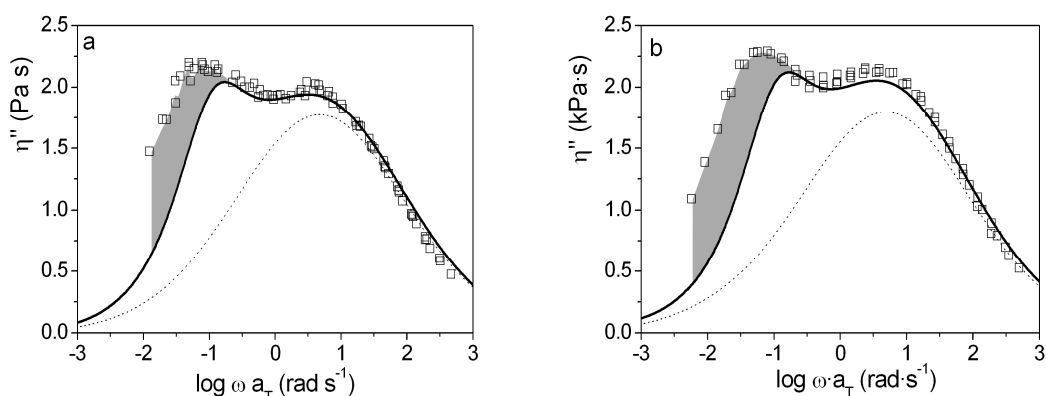


Figura V.25. Representación de la componente fuera de fase de la viscosidad, η'' , frente a la frecuencia de oscilación a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, para las mezclas LLDPE3/CoEP al 15%. La línea punteada representa el modelo de doble reptación y la línea continua el modelo de Palierne ($\alpha/R = 2500\text{ N/m}^2$). a) mezcla LLDPE3/CoEP1; b) mezcla LLDPE3/CoEP2.

La mezcla con PP como fase dispersa, se comporta según lo esperado, **Figura V.24**, cumple a la perfección el modelo de Palierne para mezclas inmiscibles, con un valor $\alpha/R=1000\text{ N/m}^2$, incluso cuando se analiza una magnitud tan sensible como η'' . Sin embargo, en las mezclas que tienen el copolímero como fase dispersa vuelve a aparecer una contribución adicional, tal y como indica la parte sombreada en gris presente en la **Figura V.25**. Al igual que en las mezclas con LDPE, esta respuesta adicional se puede atribuir a una componente interfacial. En este caso la interfase estará formada por el LLDPE3 y la parte etilénica del copolímero. Se ha realizado un tratamiento análogo al de las mezclas LLDPE3/LDPE y se ha transformado la respuesta viscoelástica en el espectro de relajación. En la **Figura V.26** se muestra la dependencia de los tiempos de relajación, obtenidos a partir del espectro, con la viscosidad de la fase dispersa y comparados con los valores que se obtienen en las mezclas LLDPE3/LDPE. Los dos CoEP son muy similares por lo que sus variaciones tampoco son muy importantes. Si se comparan los copolímeros con las mezclas con LDPE, se observa que no siguen la tendencia de los tiempos de relajación asociados a la relajación de la fase dispersa, ya que ésta es de otra naturaleza. Pero curiosamente si siguen la misma tendencia que el tiempo de relajación asociado a la interfase, lo que avala nuevamente la naturaleza de la interfase propuesta. El empleo de estos

copolímeros puede ser muy interesante para modificar la interfase según las necesidades.

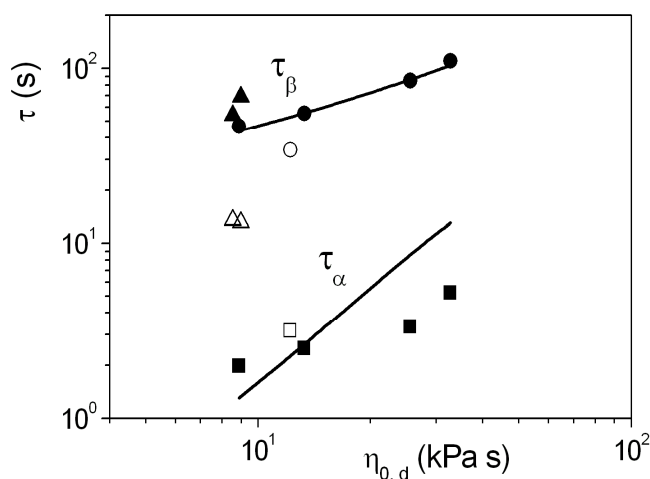


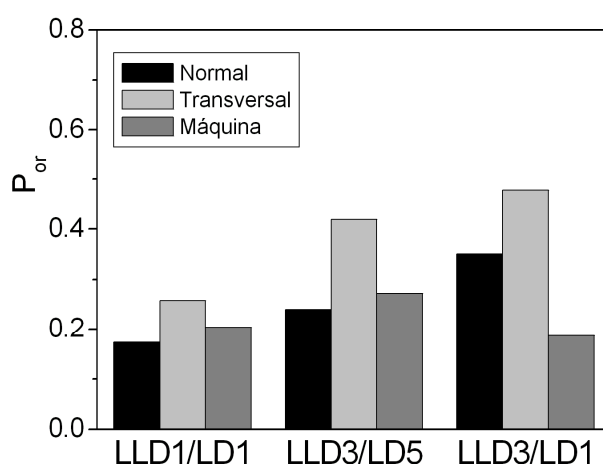
Figura V.26. Tiempos de relajación característicos para las mezclas LLDPE3/CoEP al 15%, τ_α (\triangle) y τ_β (\blacktriangle); y para las mezclas LLDPE3/LDPE al 15%, τ_α (cuadrados) y τ_β (círculos); obtenidos experimentalmente a partir de los espectros de relajación, frente a la viscosidad Newtoniana de la fase dispersa, a $T_R = 190^\circ\text{C}$. En el caso de las mezclas LLDPE3/LDPE los símbolos rellenos corresponden a las mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos a la mezcla con LDPE5. Las líneas gruesas representan los valores teóricos para LLDPE3/LDPE, obtenidos a partir de las **Ec. V.14** y **Ec. V.15**.

V.3. Relación entre las Propiedades Ópticas y la Orientación de las Películas con el Estado Fundido

En la **sección III.2.2** se han evaluado algunas propiedades del estado sólido como la orientación y las propiedades ópticas de la película. Se apreciaban diferencias, que únicamente se podían atribuir a la distinta interacción que se establecía entre los componentes de la mezcla. Una vez analizado el comportamiento en el estado fundido y postulada la existencia de una interfase gruesa en las mezclas con LLDPE3, resulta

más fácil entender el distinto comportamiento que presentan. Por lo que nuevamente, se van a comentar algunos de los resultados descritos en esa sección.

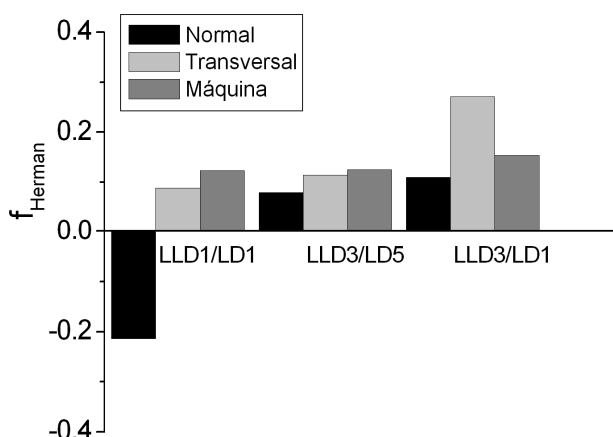
La presencia de una interfase como la que se ha descrito para las mezclas con LLDPE3, introduce en el sistema una relajación adicional que se caracteriza por tener tiempos de relajación muy elevados, llegando incluso a ser dos órdenes de magnitud superior a los de su mezcla análoga con LLDPE1 como matriz. Las especies con altos tiempos de relajación favorecen el proceso de orientación, por eso al aumentar este parámetro aumenta la orientación en el sistema, y por tanto se emperoran las propiedades ópticas. En la **Figura V.27** se representa el parámetro de orientación definido por Li y col.¹⁴⁴ observándose una clara relación entre el tiempo de relajación y la orientación en el sistema.



$\tau_{\text{máximo}} \text{ (s)}$	$3.2 \pm 5\%$	$34 \pm 5\%$	$110 \pm 5\%$
$E'_{\text{long}} \text{ (MPa)}$	213 ± 11	221 ± 13	230 ± 7
Prop. Ópticas	Excelentes	Aceptables	Malas

Figura V.27. Parámetro de orientación para tres de las mezclas estudiadas en las tres direcciones. En la parte inferior están reflejados los tiempos de relajación máximos del sistema, a la $T_R = 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$: τ_{α} para la mezcla sin interfase, LLDPE1/LDPE1, y τ_{β} para LLDPE3/LDPE1 y LLDPE3/LDPE5.

Lo mismo sucede al evaluar la función de orientación de Herman, **Figura V.28**. En el caso de la mezcla sin interfase, LLDPE1/LDPE1, se produce una orientación biaxial en las direcciones transversal y de máquina. Cuando la matriz es el LLDPE3, mezclas con interfase gruesa, en todos los casos las tres funciones alcanzan valores positivos, especialmente en la dirección transversal. Y este aumento siempre va acompañado de un aumento en el tiempo de relajación máximo del sistema. La mezcla con mayor tiempo de relajación, LLDPE3/LDPE1, es la que se encuentra más orientada; tal y como se puede observar en la **Figura V.28** el tiempo de relajación máximo que presenta este sistema en el estado fundido es dos órdenes de magnitud superior al de las mezclas con LLDPE1. La presencia de especies con altos tiempos de relajación ayuda al proceso de orientación y explica perfectamente las diferencias encontradas.



$\tau_{\text{máximo}}$ (s)	$3.2 \pm 5\%$	$34 \pm 5\%$	$110 \pm 5\%$
E'_{long} (MPa)	213 ± 11	221 ± 13	230 ± 7
Prop. Ópticas	Excelentes	Aceptables	Malas

Figura V.28. Función de orientación de Herman para tres de las mezclas estudiadas en las tres direcciones. En la parte inferior están reflejados los tiempos de relajación máximos del sistema, a la $T_R = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$: τ_{α} para la mezcla sin interfase, LLDPE1/LDPE1, y τ_{β} para LLDPE3/LDPE1 y LLDPE3/LDPE5.

Las propiedades ópticas vienen determinadas por la superficie de los materiales, una superficie rugosa genera películas turbias en la zona del visible. Dentro de los LLDPE puros, en la **sección III.2.2** se ha observado que el LLDPE1, de origen metalocénico tiene unas propiedades ópticas pésimas, mientras que sus mezclas son las que mejores resultados generan. Según Johnson y col.,⁶⁸ los materiales homogéneos con tiempos de relajación muy bajos, como es el caso del LLDPE1 (el material más homogéneo de todas las muestras estudiadas) durante el proceso de soplado dan lugar a superestructuras esferulíticas del orden de los micrómetros y éstas son las responsables de las malas propiedades ópticas. En materiales similares al LLDPE3 (Ziegler-Natta) no se ha encontrado este tipo de superestructuras, por eso las propiedades ópticas son mejores. Estos mismos autores⁶⁹ evaluaron cerca de 200 polietilenos, obtenidos por el mismo proceso de extrusión-soplado al que han sido sometidas las muestras de este trabajo, con el fin de relacionar las propiedades ópticas con las características del material en el fundido mediante una propiedad reológica como es la deformación recuperable, γ_{∞} , definida por la **Ec. V.16** y calculada en la zona de bajas frecuencias, en este caso se escogen las mismas condiciones experimentales que han empleado estos autores para poder comparar con sus resultados ($\omega = 0.03 \text{ s}^{-1}$ y $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Se elige esta magnitud porque es representativa de la elasticidad del sistema en el fundido.²¹⁷ Además es útil para correlacionarse con otros fenómenos muy importantes en el procesado, como el hinchamiento post-extrusión y la distorsión caótica o fractura del fundido extruido.^{218,219}

$$\gamma_{\infty} \approx \frac{G'}{\omega \times |\eta^*|} \quad \text{Ec. V.16}$$

En la **Figura V.29** se representa el porcentaje de turbidez frente a la deformación recuperable tanto para el LLDPE1 y LLDPE3 y sus respectivas mezclas con LDPE5; junto con los resultados bibliográficos obtenidos por estos autores.⁶⁹ Las líneas discontinuas que aparecen en la **Figura V.29** delimitan los tres regímenes que establecen estos autores: (i) en el primer régimen se encuentran los materiales muy poco elásticos con $\gamma_{\infty} \leq 6$, en esta región las propiedades ópticas son malas, y estas van mejorando según aumenta las características elásticas del sistema, en esta zona es donde se encuentra el LLDPE1 ($\gamma_{\infty} = 6$); (ii) una región intermedia, $6 \leq \gamma_{\infty} \leq 270$,

donde las propiedades ópticas son buenas, dentro de esta zona amplía las mejores propiedades se dan hasta $\gamma_{\infty} \leq 30$, luego las propiedades van empeorando muy ligeramente pero siguen siendo aceptables hasta el límite con la última zona. En esta región es donde se encuentra el LLDPE3 ($\gamma_{\infty} = 84$); (iii) y la última zona, $\gamma_{\infty} \geq 270$, donde de nuevo las propiedades ópticas empeoran pero esta vez el responsable de la superficie rugosa, es el excesivo carácter elástico del sistema que provoca distorsiones superficiales durante el procesado (“extrusion haze”).

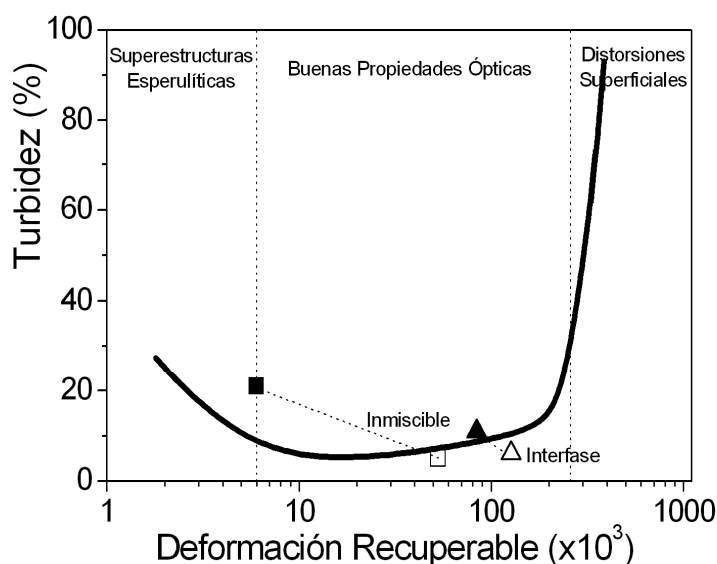


Figura V.29. Efecto de la elasticidad en el fundido sobre las propiedades ópticas. Representación de la turbidez frente a la deformación recuperable. Los símbolos rellenos se corresponden con los LLDPE puros ((■) LLDPE1 y (▲) LLDPE3) y los símbolos huecos con sus mezclas con LDPE5 al 20%. La línea gruesa representa los resultados bibliográficos de Sukhadia y col.⁶⁹

En la **Figura V.29** también aparecen las mezclas de los dos LLDPE mencionados con el LDPE5, en ambos casos se produce una disminución pero en el caso de la mezcla con LLDPE1, es muy brusca como ya se comentó en la **sección III.2.2**. Si se calcula la deformación recuperable para las mezclas, la del LLDPE1 es $\gamma_{\infty} = 53$, mientras que la del LLDPE3, $\gamma_{\infty} = 125$. Siguiendo este criterio se podría explicar porque las propiedades ópticas de las mezclas con LLDPE1 son mejores. Sin

embargo, en este caso son mezclas y la estructura es mucho más compleja que cuando se trata de polímeros puros. Hay que tener en cuenta también otras consideraciones como el hecho de la orientación. Ha quedado demostrado que las mezclas con LLDPE3 poseen una interfase elástica que contribuye al sistema con altos tiempos de relajación y según aumentan los tiempos de relajación del sistema la muestra se orienta más. Algunos autores han confirmado que la orientación también provoca una superficie rugosa.⁷⁰ Mientras que las mezclas con LLDPE1 carecen de esta interfase por lo que será mucho más fácil romper las gotas y dispersarlas en la matriz, lo que va a interrumpir el proceso de formación de superestructuras en la matriz.

Para el resto de mezclas LLDPE/LDPE estudiadas a lo largo de esta memoria de Tesis, no se dispone de propiedades ópticas cuantitativas, pero la empresa Dow® Chemical Ibérica, S.L. ha suministrado información cualitativa sobre el comportamiento óptico, en base a la turbidez del sistema, del resto de materiales. Esta información se recoge en forma de diagrama en la **Figura V.30**, junto con el valor de deformación recuperable. Los resultados siguen la tendencia esperada.

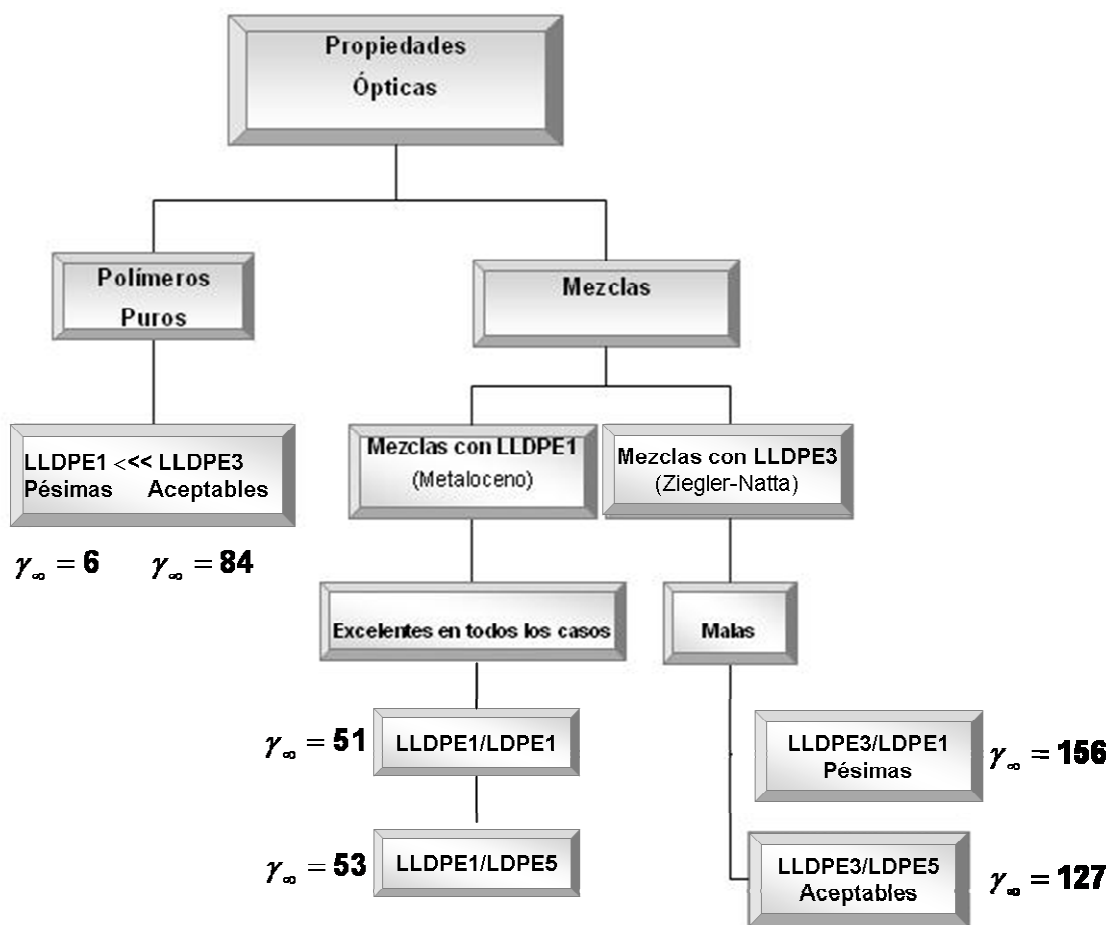


Figura V.30. Diagrama que refleja las propiedades ópticas de manera cualitativa de todas las mezclas LLDPE/LDPE estudiadas y el valor de la elasticidad del sistema a la $T_R = 190$ °C, en función de la deformación recuperable.

Capítulo VI. Fenómenos Inducidos por el Flujo

VI. Fenómenos Inducidos por el Flujo

En los capítulos anteriores se ha determinado la existencia de una interfase gruesa, que posee sus propias características viscoelásticas en las mezclas con matriz LLDPE3, mientras que las mezclas con LLDPE1 producen una interfase abrupta. La existencia de esta interfase tiene importantes implicaciones, ya que no solo produce notables diferencias en el estado fundido, sino que también se ha podido comprobar su influencia en las propiedades del estado sólido. En esta última sección, se van a evaluar los fenómenos inducidos por el flujo, dónde es previsible que ejerza un papel fundamental. Parece lógico pensar que la presencia de una interfase compuesta por especies de alto peso molecular provoque, que las mezclas presenten un distinto comportamiento frente a deformaciones externas, y que a su vez los fenómenos inducidos por estos mecanismos de deformación (coalescencia-rotura de gotas y la cristalización) se vean fuertemente afectados. En este capítulo se estudiarán tres fenómenos característicos en el fundido y en el estado sólido, como son el fenómeno de endurecimiento por deformación en medidas elongacionales en el fundido, el fenómeno de coalescencia-rotura de gotas, y finalmente el proceso de cristalización inducida.

VI.1. Comportamiento en Elongación. Experimentos de Hilado

Este tipo de experimentos es extremadamente sensible a las diferencias estructurales de las macromoléculas,^{220,221} por lo que son muy útiles para observar incluso pequeños cambios en la arquitectura molecular. A partir de la fuerza extensional, F_x , y la relación de estirado, V_x , a la que el filamento rompe, que se obtienen directamente de la medida experimental, se calcula el esfuerzo a ruptura del material, σ_x , según la **Ec. VI.1**:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} * V \quad \text{Ec. VI.1}$$

donde σ_{11} es el esfuerzo elongacional; F la fuerza elongacional; A_0 es el área de la sección transversal del capilar ($A_0 = \pi R_c^2$) y V es la relación de estirado ($V = v_i/v_0$, donde v_i es la velocidad del rotor que hila el material y v_0 es la velocidad de extrusión, a la salida del capilar y que permanece constante a lo largo de este tipo de experimentos). Esta es la relación general; si a estas magnitudes se les añade el subíndice x , se indica así que se trata del valor que alcanza la magnitud en el momento de la ruptura de la fibra.

Además de la información estructural puede suministrar información muy útil en procesos en los que los materiales sufren procesos de extensión, como por ejemplo, en el proceso de extrusión-soplado, mediante el cual se han obtenido las películas de los materiales y las mezclas aquí estudiados. Para realizar este procedimiento de forma adecuada es necesario que el material posea una buena estabilidad de burbuja y este parámetro se favorece al aumentar la fuerza de ruptura del material.²²²

Los experimentos de hilado realizados en esta memoria son similares a los que se obtienen con el conocido aparato "Rheotens". Este sistema de medida fue desarrollado por Meissner²²³ y comercializado por GÖTTFERT® y ha tenido gran aceptación debido a su gran sensibilidad y reproducibilidad.

En primer lugar, se va a realizar un estudio de las propiedades extensionales completo para uno de los polímeros que constituyen la matriz de las muestras, lo que

nos permitirá elegir las condiciones más favorables para el resto de las muestras, que es lo que se desarrollará en el segundo apartado.

VI.1.1. Estudio elongacional de la matriz de las muestras (LLDPE3)

De las dos matrices que se han utilizado en este estudio se ha elegido el LLDPE3 (Ziegler-Natta) para llevar a cabo un estudio elongacional completo. Se evaluará el efecto de varios parámetros experimentales que influyen en las propiedades elongacionales y se elegirán las condiciones óptimas para las medidas en el resto de las muestras.

VI.1.1.a. Efecto de la velocidad de extrusión

Lo primero que se va a analizar es la velocidad de extrusión. El resto de variables se mantienen constantes en esta experiencia. $L/D = 20$; $H = 200$ mm y $T = 160$ °C, siendo L/D , el cociente entre la longitud y el diámetro del capilar y H la distancia desde la salida del capilar hasta el sistema de hilado.

En la **Figura VI.1.a** se observa que a medida que aumenta la velocidad de extrusión también lo hace la fuerza extensional, sin embargo, al producirse este aumento se produce una disminución de la relación de estirado a la que se produce la ruptura del filamento. En la **Figura V.1.b** se representa el esfuerzo extensional, que es una combinación de la fuerza extensional y la relación de estirado, como se aprecia en la **Ec. VI.1**. Se observa que el esfuerzo crítico para la ruptura del filamento es independiente de la velocidad de extrusión y alcanza un valor constante, alrededor de los 8.75 ± 0.50 MPa. Este valor es bastante más alto que los encontrados en la literatura para los LLDPE, alrededor de 0.6 MPa en un intervalo de temperaturas de 240 °C hasta 170 °C; si se continua disminuyendo la temperatura del experimento, el esfuerzo crítico aumenta llegando a un máximo de 2.5 MPa, a la temperatura de 150 °C.²²¹ En este caso, el elevado valor se debe a la gran capacidad que tiene este material para hilarse, muy superior a la de cualquier polietileno lineal de baja densidad. Posiblemente sean las colas lineales de alto peso molecular las responsables de las

altas velocidades de hilado que logra alcanzar. Describir el LLDPE3 como una mezcla de especies; por una parte una fracción lineal de alto peso molecular, junto con otra fracción de especies ramificadas de cadena corta no es un hecho aislado ya que en la bibliografía sí se han descrito casos similares. Müstedt y col. describen un LLDPE constituido por una fracción de especies ramificadas de bajo peso molecular con un componente lineal de alto peso molecular.²²⁴ Si en el LLDPE3 existe esta arquitectura molecular, tendrá implicaciones en la respuesta reológica tanto del material como de sus mezclas.

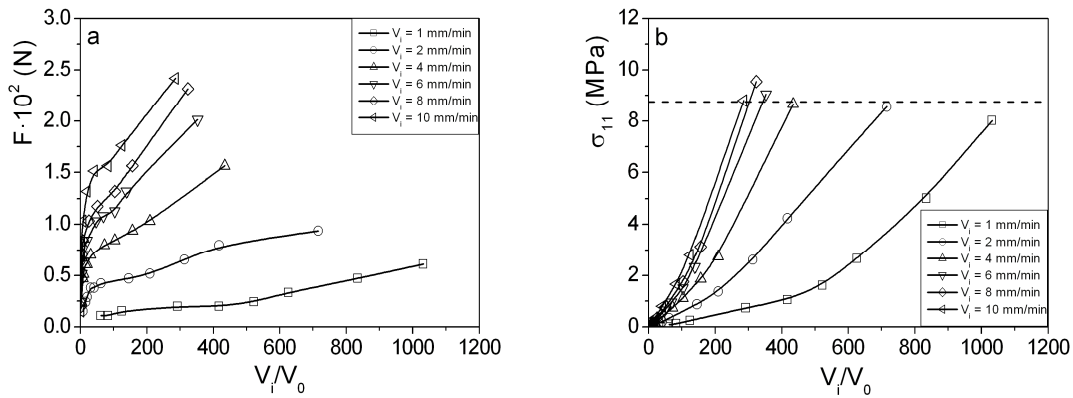


Figura VI.1. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 a diferentes velocidades de extrusión, v_i . El resto de variables permanecen constantes: $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $L/D = 20$ y $H = 200\text{ mm}$. a) Fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 .

VI.1.1.b. Efecto de la temperatura

En la **Figura VI.2** se evalúa el efecto de la temperatura en un intervalo de $130\text{ }^{\circ}\text{C} - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$. El resto de variables experimentales permanecen constantes ($L/D = 20$; $H = 200\text{ mm}$; $v_0 = 2\text{ mm/min}$).

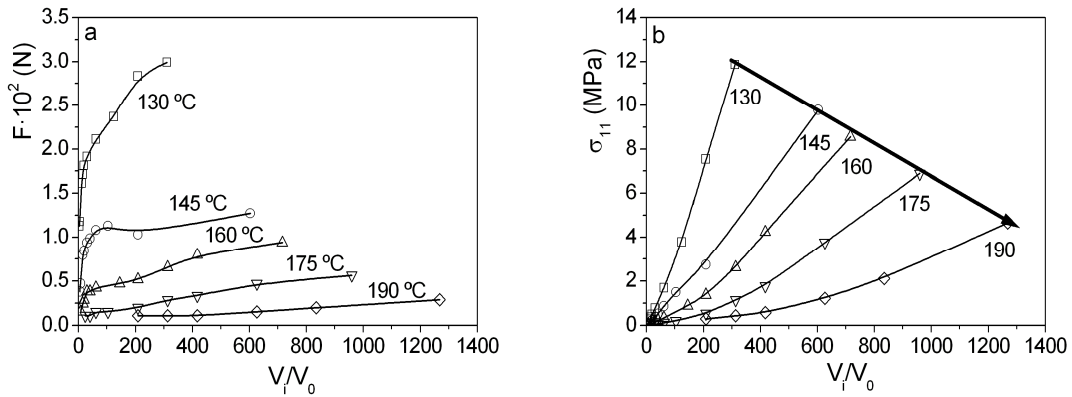


Figura VI.2. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 a diferentes temperaturas, T . El resto de variables permanecen constantes: $v_0 = 2$ mm/min; $L/D = 20$ y $H = 200$ mm. a) Fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 .

En la **Figura VI.2.a** se observa que a medida que la temperatura aumenta, el valor de la fuerza extensional disminuye y la relación de estirado aumenta. Esta misma tendencia es la que sigue el esfuerzo elongacional con la temperatura. El valor de esfuerzo a ruptura a diferentes temperaturas, sigue una relación lineal con la relación de estirado como se muestra en la **Figura VI.2.b**. Con los datos a distintas temperaturas, se puede realizar una superposición con el fin de obtener la curva maestra del LLDPE3. Como se puede observar en la **Figura VI.3**, no se cumple la superposición de todas las curvas. Wagner y col.^{225,221} atribuyen este fenómeno, a que tanto en el caso de los LLDPE como en los HDPE, se produce el deslizamiento del polímero en la pared del capilar y esto ocasiona desviaciones en las curvas maestras, sin embargo estas desviaciones respecto a la curva maestra son más significativas al disminuir la temperatura y esta tendencia es la opuesta a la observada en este caso, ya que la **Figura VI.3** muestra que al aumentar la temperatura es más acusada esta desviación. Por lo que en este caso, además de intervenir este fenómeno debe estar ocurriendo otro efecto más importante y de sentido inverso. Probablemente se deba a las condiciones experimentales, estos experimentos se consideran condiciones *cuasiisotérmicas*, y no se tiene en cuenta la variación de temperatura que sufre el extruido desde que sale del capilar. Al aumentar la temperatura esta variación es más brusca por eso obtenemos desviaciones en este sentido, ya que la curva que se

registra a 190 °C está a una temperatura inferior y se comporta como tal, por eso la velocidad de estirado que soporta es menor a la esperada. Otra característica que presentan las curvas mostradas en la **Figura VI.3** es que el esfuerzo no aumenta de manera lineal con la velocidad de deformación, como sucedería en un material Newtoniano; y esta variación resulta más acusada a velocidades de deformación elevadas. Este hecho se puede atribuir a un fenómeno denominado endurecimiento por deformación (“strain hardening”) que sucede durante el proceso de elongación, haciendo que aumente mucho el valor de fuerza elongacional. En este caso, el LLDPE3 es un material complejo que tiene una MWD ancha, lo que se va a producir una red de emmarañamientos más compleja que en el caso de otras especies lineales mas homogéneas como es el caso del LLDPE1; y esta red es la responsable del aumento de la fuerza elongacional observada. Esta propiedad es muy importante y deseada en las poliolefinas y en los procesos como la extrusión-soplado.

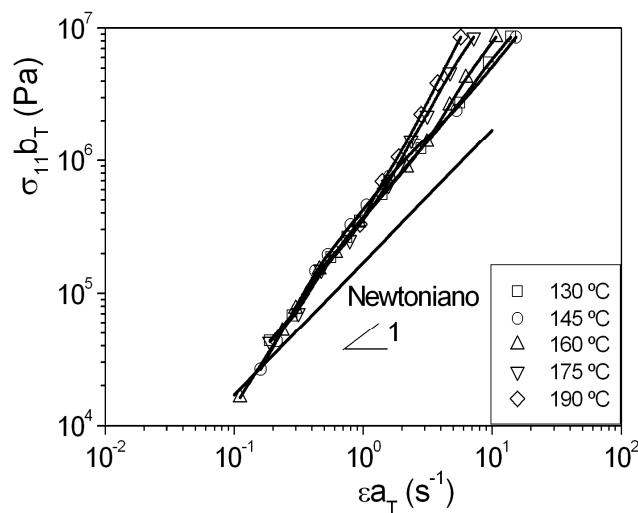


Figura VI.3. Superposición para el LLDPE3 de las curvas experimentales a diferentes temperaturas, de esfuerzo elongacional frente a la velocidad elongacional, a la $T_R = 160$ °C ($v_0 = 2$ mm/min; $L/D = 20$; $H = 200$ mm).

VI.1.1.c. Efecto de la geometría del capilar

Para concluir este apartado, el último efecto a evaluar es la geometría del capilar. Se va a variar el diámetro y la longitud del capilar, mientras que el resto de variables permanecen constantes ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H = 200\text{ mm}$; $v_0 = 2\text{ mm/min}$).

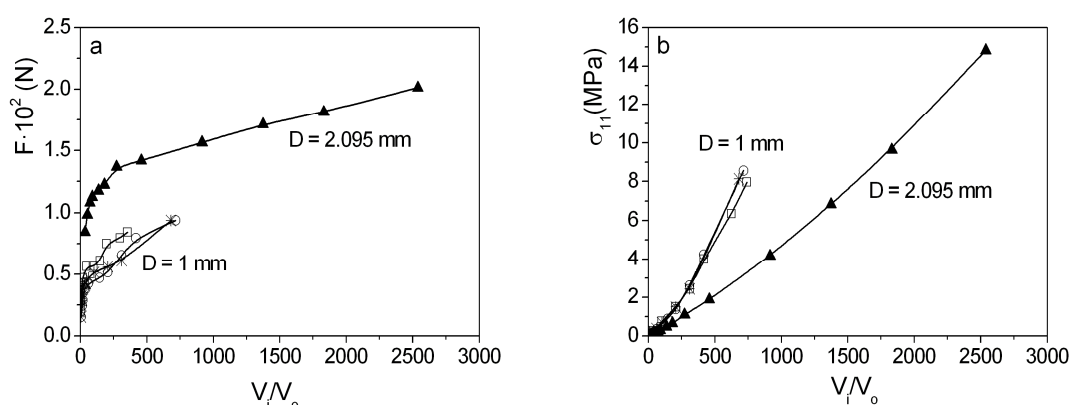


Figura VI.4. Curvas experimentales de hilado para el LLDPE3 con capilares de diferente geometría a la $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los símbolos abiertos tienen de diámetro (D) 1 mm y diferentes longitudes de capilar (L); (\square) $L = 10\text{ mm}$; (\circ) $L = 20\text{ mm}$; ($*$) $L = 40\text{ mm}$. El símbolo cerrado se corresponde con un capilar de $D=2.095\text{ mm}$ y $L=8\text{ mm}$. El resto de variables permanecen constantes: $v_0 = 2\text{ mm/min}$; $L/D = 20$ y $H = 200\text{ mm}$. a) Fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 . b) Esfuerzo elongacional, σ_{11} , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 .

En la **Figura VI.4** se observa que las diferencias obtenidas en los capilares de 1 mm de diámetros, son mínimas incluso se podría decir que están dentro del error experimental y que modificar la longitud del capilar no produce cambios en las propiedades elongacionales. Sin embargo, si se intenta afinar más, se puede observar una ligera desviación en las medidas obtenidas con el capilar de $L = 10\text{ mm}$ respecto al resto. Esto se puede explicar por el efecto de pérdida de presión a la entrada del capilar que se produce en los procesos de extrusión.²²⁶ El origen de este efecto se debe a que la sección del capilar es mucho más pequeña que la sección de la tobera donde se encuentra termostatzado el material, por lo que se produce una caída de presión a la entrada del capilar, debida fundamentalmente a los fenómenos elásticos asociados a la readaptación del flujo del material. Esta caída de presión varía en

función del material, siendo considerablemente mayor en los polímeros viscoelásticos que en los materiales Newtonianos; y dentro de los viscoelásticos es más importante cuanto menos homogéneo sea el material, llegando a encontrarse pérdidas de presión de un orden de magnitud superior en un material ramificado respecto a uno lineal. Sin embargo, a partir de una relación longitud-diámetro (L/D) suficientemente larga este fenómeno se puede considerar despreciable. Como en este caso, no se puede asegurar que las diferencias encontradas en el capilar de $L = 10$ mm sean exclusivamente debidas a errores experimentales, para el estudio del resto de materiales se evitará usar este capilar. Claramente se observa que las medidas elongacionales obtenidas con los capilares de $L = 20$ mm y $L = 40$ mm son idénticas y se puede decir que las propiedades elongacionales van a ser independientes de la longitud del capilar, por lo menos en el intervalo de $L \geq 20$ mm. Esto significa que en estas condiciones los polímeros dentro del capilar sufren una historia mecánica similar.

Por otra parte en la **Figura VI.4** se puede observar que si lo que se varía es el diámetro del capilar, si que se producen cambios significativos. Al aumentar el diámetro del capilar la velocidad de extrusión disminuye (la relación de estirado aumenta), por lo que la fuerza que registra el equipo es mayor, ya que el estado de enmarañamiento del material es mayor a velocidades de extrusión bajas. En el caso del esfuerzo extensional, para una misma relación de estirado, al aumentar el diámetro del capilar, disminuye su valor, a pesar que la fuerza es mayor en ese caso. Esto se debe a que al aumentar el radio también está aumentando el área y por tanto el esfuerzo disminuye. El diámetro del capilar, al producir cambios muy significativos, es una variable muy interesante para jugar con las condiciones experimentales, ya que el reómetro tiene un intervalo de sensibilidad limitado.

VI.1.2. Estudio Elongacional de los Polímeros Puros

El estudio realizado en el apartado anterior ha servido para elegir las condiciones experimentales óptimas para el estudio del resto de los materiales. Las condiciones elegidas son:

Temperatura: se ha elegido la **T = 160 °C**, es la temperatura habitual en la bibliografía, debido a que a esta temperatura no van a ocurrir fenómenos de degradación en ninguno de los materiales. Además a 160 °C, las desviaciones observadas debido al enfriamiento desde la salida del capilar son mucho menores que a 175 o a 190 °C, como se puede apreciar en la **Figura VI.3**.

Capilar: se ha elegido el capilar de **L/D = 20**, con esta relación los efectos de pérdidas de presión a la entrada del capilar son despreciables. Esto es importante ya que se van a comparar materiales en los que este término varía bastante. Para verificar que este capilar es capaz de hacer despreciable este fenómeno en todos los materiales se realizó una medida adicional en el material LDPE1, que es el que tendrá las pérdidas de presión más significativas debido a su arquitectura molecular, (muy compleja a causa de su polidispersidad y presencia de ramificaciones de cadena larga), y se comprobó que no existen diferencias entre las medidas realizadas con el capilar de L = 20 mm y el de L = 40 mm.

Velocidad de Extrusión: se debe elegir una velocidad baja para que en ningún material hayan empezado a aparecer los fenómenos de distorsión a la salida del capilar. Se elige **v = 2 mm/min**, ya que los materiales no presentan signos de distorsión a la salida del capilar a la temperatura seleccionada y el equipo es capaz de registrarla perfectamente.

La distancia desde la salida del capilar hasta el sistema de hilado, H, se mantiene igual que en todos los experimentos anteriores, H = 200 mm.

En la **Figura VI.5** están representados los dos LLDPE, que son los polímeros que constituirán la matriz de las mezclas y todos los LDPE que constituirán la fase dispersa. Las curvas que se muestran son un promedio de, al menos, cinco medidas

experimentales. En la **Tabla VI.1** se recogen los parámetros más importantes obtenidos a partir de este tipo de medidas.

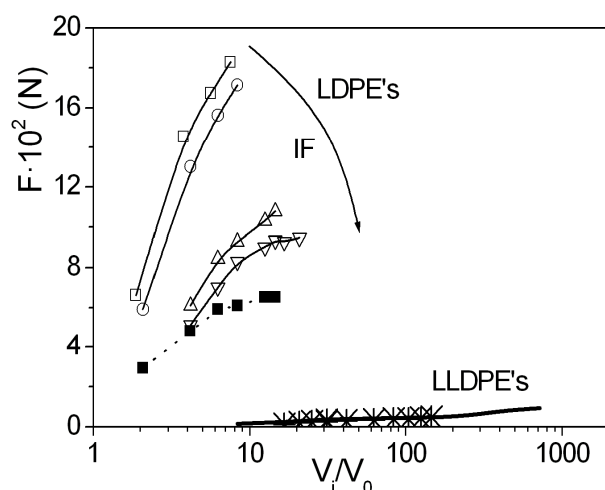


Figura VI.5. Curvas experimentales de hilado donde se representa la fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 para una serie de materiales a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$. LLDPE1 (*); LLDPE3 (—); LDPE 5 (tubular) (■); LDPE de autoclave con distintos IF: IF=0.5 (□); IF =0.9 (○); IF =1.6 (△); IF =2.3 (▽).

Tabla VI.1. Propiedades elongacionales para los polímeros puros estudiados a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Materiales	V_i/V_0	$F_x \cdot 10^2\text{ (N)}$	$\sigma_x\text{ (MPa)}$
LLDPE1	146 ± 16	0.47 ± 0.01	0.88 ± 0.09
LLDPE3	716 ± 47	0.94 ± 0.19	8.6 ± 1.3
LDPE1	6.27 ± 0.51	16.1 ± 0.9	1.3 ± 0.1
LDPE2	8.35 ± 0.63	15.4 ± 0.9	1.6 ± 0.1
LDPE3	14.6 ± 0.8	10.8 ± 0.8	2.0 ± 0.1
LDPE4	20.9 ± 1.3	9.49 ± 0.70	2.5 ± 0.1
LDPE5	14.6 ± 0.8	6.53 ± 0.52	1.2 ± 0.1

En la **Figura VI.5** se observa que todos los materiales siguen el comportamiento esperado, ya que es conocido que los polímeros tipo LLDPE pueden alcanzar velocidades de estirado muy altas antes de romperse $(V_i/V_0)_x$, sin embargo la fuerza que alcanzan es pequeña, F_x , y esto es justo el comportamiento opuesto de los LDPE, que son capaces de resistir fuerzas muy altas antes de romperse, pero apenas pueden estirarse. Dentro del grupo de los LLDPE, el que mayor fuerza alcanza, el LLDPE3, llega hasta un valor de $F_x = 9.40$ mN, que es mucho menor que cualquier LDPE, cuyos valores varían desde 65 mN hasta 160 mN. Estas diferencias se atribuyen a las distintas distribuciones de tiempos de relajación y arquitectura molecular que presentan estos dos grupos de materiales. En el caso de los LDPE se sabe que la presencia de ramificaciones de cadena larga y su distribución ancha de pesos moleculares produce una red de enmarañamientos mucho mas compleja que en las especies lineales.²²⁷ Esta red es la causante del fenómeno de endurecimiento por deformación (“strain hardening”), que nuevamente vuelve a aparecer en estos materiales, pero de manera mucho más acusada que en el caso del LLDPE3 visto anteriormente; debido a que su distribución de pesos moleculares es mucho más ancha que en el LLDPE3 y que además poseen ramificaciones de cadena larga. Lo que origina una red de enmarañamientos muy compleja que provoca un gran aumento en el valor de fuerza elongacional, mientras que los segmentos entre puntos de ramificación impiden el desenmarañamiento del material por lo que es incapaz de estirarse a velocidades moderadas sin romperse. Además, en el caso de estos materiales existe un claro aumento de la fuerza extensional al disminuir el índice de fluidez (IF), ya que al ser el material más complejo, la red de enmarañamientos se fortalece, con la excepción del LDPE5, que como ya se ha explicado en secciones anteriores tiene una estructura ramificada diferente, que le otorga un menor valor de fuerza a ruptura y mayor capacidad de estirado.^{37,221,228} Si se puede estirar hasta velocidades más altas, es porque la estructura tridimensional formada por las macromoléculas enmarañadas es capaz de acomodarse mejor al flujo, lo que implica que la estructura que tiene es menos compleja que los LDPE de autoclave, lo que está de acuerdo con lo que se ha comentado en las secciones previas acerca de los LDPE tubulares.⁷⁹ En cuanto a los LLDPE presentan elevadas velocidades y bajos valores de fuerza a ruptura, lo que se corresponde con el comportamiento esperado en polímeros lineales, más fáciles de desenmarañar al someterlos a un proceso de deformación.

En este caso, debido a la ausencia de ramificaciones de cadena larga, el factor determinante es el peso molecular. Los materiales con menor peso molecular son capaces de acomodarse mejor al flujo, y soportar así mayores velocidades de estirado. Los dos LLDPE estudiados, tienen pesos moleculares similares en promedio. Sin embargo el LLDPE3, como ya se ha mencionado anteriormente, se puede describir como una mezcla de especies; por una parte posee una fracción lineal de alto peso molecular y por otra, una fracción de bajo peso molecular donde se acumulan las ramificaciones de cadena corta (Münstedt y col. también realizan una descripción similar).²²⁴ Posiblemente sea esta fracción de bajo peso molecular, la responsable de su excelente comportamiento elongacional, al acomodarse con facilidad al flujo, permitiendo estirar el material hasta velocidades muy elevadas.

VI.1.3. Estudio Elongacional de las Mezclas

Se eligen las mismas condiciones experimentales que en la **sección VI.1.2**, estas son $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $L/D = 20$; $v_0 = 2\text{ mm/min}$ y $H = 200\text{ mm}$. En la **Figura VI.6** está representada la fuerza extensional frente a la relación de estirado para todas las mezclas LLDPE/LDPE al 15%. Para cada curva experimental, se muestra la curva promediada de, al menos, 5 medidas experimentales.

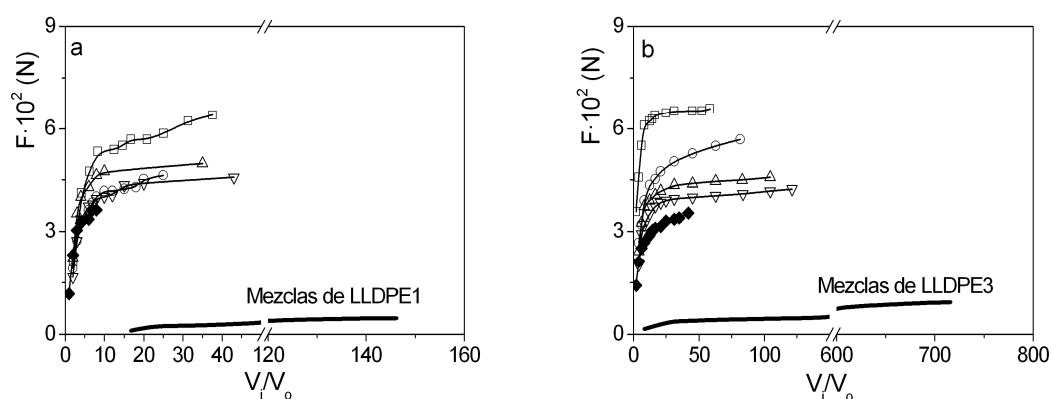


Figura VI.6. Curvas experimentales de hilado donde se representa la fuerza elongacional, F , frente a la relación de estirado, v_i/v_0 para las mezclas LLDPE/LDPE al 15%, a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) mezclas con matriz LLDPE1; b) mezclas con matriz LLDPE3. Los símbolos indican el tipo de fase dispersa que forma la mezcla: los símbolos huecos representan LDPE de autoclave con distintos IF: IF=0.5 (\square); IF =0.9 (\circ); IF =1.6 (\triangle); IF =2.3 (∇); y el símbolo relleno es el LDPE tubular, LDPE 5 (\blacklozenge).

En la **Figura VI.6** se observa que la presencia de LDPE induce un importante aumento en la fuerza elongacional, así como una disminución considerable, en la relación de estirado. Los dos tipos de muestras siguen un comportamiento similar, aunque las diferencias entre los distintos tipos de mezclas están mejor definidas cuando la matriz es el LLDPE3. Resulta sorprendente el valor de fuerza elongacional a ruptura, F_x , que presentan las mezclas. Hasta este momento las diferencias siempre venían marcadas por el tipo de matriz, sin embargo este valor es prácticamente idéntico en ambas matrices y está determinado por el tipo de fase dispersa. El efecto de la matriz únicamente se advierte en la relación de estirado, ya que las mezclas con matriz LLDPE1 se estiran hasta velocidades menores. Dentro de cada grupo, según disminuye el índice de fluidez de la fase dispersa aumenta la fuerza extensional y disminuye la capacidad de estirado, siguiendo una tendencia análoga a la de los LDPE estudiados en la **sección VI.1.2**. Los valores de F_x oscilan entre 65 mN, para las mezclas con LDPE1, hasta 37 mN para las mezclas con LDPE5 (tubular). Los valores obtenidos no siguen la ley de aditividad, todas las mezclas presentan propiedades elongacionales mejores de las esperadas por la simple adición de los componentes. Por ejemplo, el esfuerzo elongacional a ruptura, σ_x , es muy elevado en las mezclas, incluso superior al de los LDPE puros. Para tratar de cuantificar la sinergia que se está produciendo, se ha normalizado el valor de σ_x para cada mezcla, según la **Ec. VI.2**. Estos datos se encuentran recogidos en la **Tabla VI.2** junto con los tiempos de relajación obtenidos a partir de los espectros. Los tiempos de relajación se han recalculado a la temperatura de 160 °C, para poderlos comparar con las magnitudes elongacionales que están medidas a esta temperatura.

$$k = \frac{\sigma_{x,mezclas}}{\sigma_{x,LDPE}} \quad \text{Ec. VI.2}$$

En la **Figura VI.7** se representa el cociente K frente al índice de fluidez de la fase dispersa presente en la mezclas, donde se puede apreciar que todas las mezclas presentan un comportamiento sinérgico en las propiedades elongacionales. Este aumento permanece constante cuando la matriz es LLDPE1, sin embargo en el caso de las mezclas con componente interfacial (LLDPE3), además de esta sinergia existe otra contribución adicional que hace aumentar aún más estas propiedades y lo hace de

una forma gradual. Se observa, que las mezclas con una componente interfacial más fuerte, son las que mejores propiedades tienen. Mención aparte merecen las mezclas con LDPE5. Estas dos muestras son las que tienen peores propiedades elongacionales, incluso la mezcla de LLDPE3/LDPE5, tiene un valor de K similar al de las mezclas sin interfase. Esta mezcla es la que presenta una componente interfacial más débil.

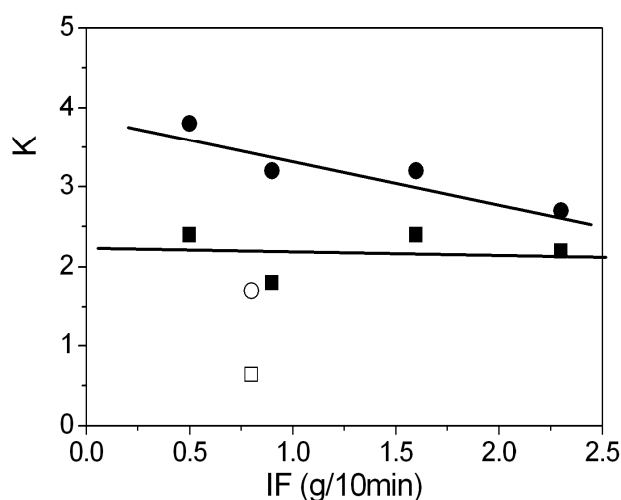


Figura VI.7. Representación, para todas las mezclas LLDPE/LDPE, del cociente K (a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) frente al valor del índice de fluidez del LDPE presente en la mezcla. Los cuadrados simbolizan las mezclas con matriz LLDPE1 y los círculos a las mezclas con matriz LLDPE3. Los símbolos rellenos son mezclas con LDPE de autoclave, mientras que los símbolos huecos son las mezclas con el LDPE5 (tubular). Las líneas rectas expresan la tendencia que siguen las muestras.

Tabla VI.2. Algunas propiedades físicas de las mezclas LLDPE/LDPE al 15%, a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mezclas al 15%	τ_{α} (s) ($\pm 5\%$)	τ_{β} (s) ($\pm 5\%$)	V_i/V_0	$F_x \cdot 10^2$ (N)	σ_x (MPa)	K
LLDPE1/LDPE1	5.08	--	37.6 ± 4.2	6.41 ± 0.98	3.1 ± 0.5	2.4 ± 0.5
LLDPE1/LDPE2	5.20	--	52.2 ± 7.5	4.64 ± 0.61	3.1 ± 0.4	1.8 ± 0.3
LLDPE1/LDPE3	5.37	--	73.0 ± 6.8	4.98 ± 0.70	4.6 ± 0.6	2.4 ± 0.5
LLDPE1/LDPE4	5.40	--	89.9 ± 4.8	4.58 ± 0.65	5.2 ± 0.7	2.2 ± 0.4
LLDPE1/LDPE5	5.47	--	16.7 ± 6.3	3.64 ± 0.43	0.77 ± 0.09	0.64 ± 0.07
LLDPE3/LDPE1	11.5	233	58.5 ± 6.3	6.59 ± 1.17	4.9 ± 0.8	3.8 ± 0.6
LLDPE3/LDPE2	8.1	172	79.4 ± 5.2	5.68 ± 0.89	5.4 ± 0.9	3.2 ± 0.5
LLDPE3/LDPE3	5.5	101	117.0 ± 14.1	4.58 ± 0.79	6.1 ± 0.9	3.2 ± 0.5
LLDPE3/LDPE4	4.1	94.7	121.1 ± 11.1	4.24 ± 0.66	6.5 ± 1.0	2.7 ± 0.4
LLDPE3/LDPE5	6.6	72.7	41.8 ± 5.2	3.75 ± 0.70	2.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2

VI.2. Efecto de la historia mecánica en la morfología de mezcla

La naturaleza de la interfase en mezclas inmiscibles causa una microestructura específica inducida por el flujo, que a su vez determina las propiedades finales de uso. De hecho, la microestructura, y consecuentemente las propiedades físicas, pueden ser estabilizadas si existen especies moleculares en la superficie interfacial. En este contexto es habitual el uso de los denominados compatibilizantes, que influyen notablemente en los procesos morfológicos de deformación, rotura y coalescencia de las gotas dispersas.

Muchos autores han intentado modelizar estos procesos en mezclas con interfases gruesas, diseñadas mediante la adición de compatibilizantes. El

compatibilizante reduce la capacidad de deformación de las gotas su rotura cuando las mezclas se someten a campos mecánicos externos.^{229,230} Además se pueden dar otros fenómenos, como el de coalescencia, cuando los esfuerzos aplicados no son muy elevados; fenómenos que también están impedidos en mezclas compatilizadas.^{231,232} Estos mecanismos no son conocidos, aunque algunos autores han intentado explicar la concurrencia de los distintos fenómenos en las características morfológicas y microestructurales de las mezclas.²³³

Teniendo en cuenta los estudios realizados en la literatura, es de esperar que los sistemas estudiados (LLDPE1/LDPE vs LLDPE3/LDPE) en este trabajo presenten un distinto comportamiento ante la deformación, es decir que los cambios morfológicos que se produzcan sean distintos, y por tanto la respuesta reológica que se espera en los mismos, tras el cese de la deformación, sea también diferente. Posiblemente su comportamiento frente a la deformación se asemeje al que se ilustra en el siguiente esquema de la **Figura VI.8**. Las mezclas LLDPE1/LDPE sigan el comportamiento de la **Figura VI.8.a**, mientras que las mezclas LLDPE3/LDPE sigan el de la **Figura VI.8.b**.

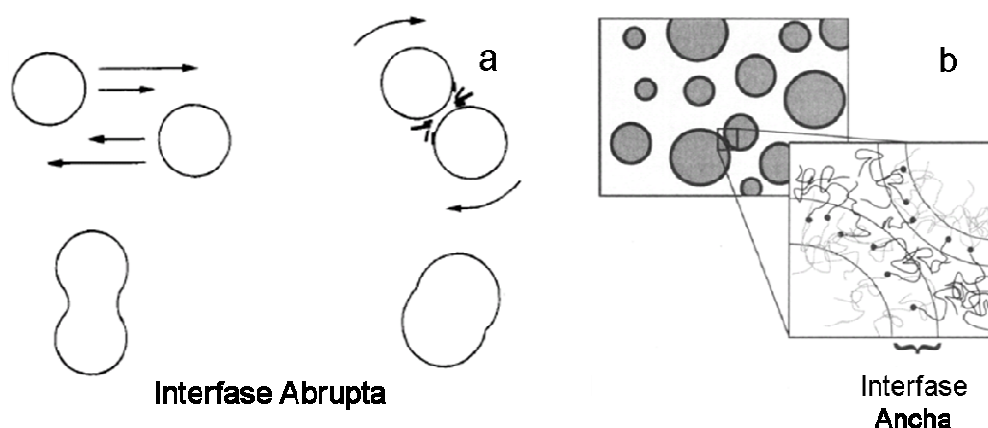


Figura VI.8. Esquemas que representan el distinto comportamiento que presentan dos mezclas ante una deformación. a) mezcla con una interfase abrupta en la que se favorece la coalescencia/ ruptura de gota; b) mezcla con una interfase ancha en la que se suprime la coalescencia/ ruptura de gota.

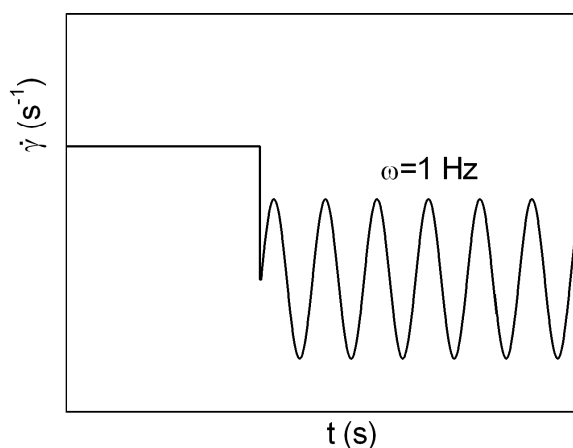


Figura VI.9. Descripción del protocolo experimental aplicado. Antes de realizar un barrido de tiempo a una frecuencia fija, se aplica una historia mecánica que consiste en una deformación con una velocidad de cizalla constante durante un tiempo dado.

En la **Figura VI.9** se aprecia de forma esquemática el procedimiento experimental seguido para el estudio de las mezclas tras sufrir un proceso de deformación. Se ha aplicado a la muestra, en el reómetro de torsión, una historia mecánica que consiste en someter al material a un proceso en cizalla simple a una velocidad constante durante un tiempo determinado. Ambos darán cuenta de la deformación total aplicada a la muestra. Tras este proceso, se ha estudiado el comportamiento de las propiedades reológicas en régimen de viscoelasticidad lineal, estudiando durante el tiempo, la evolución de las propiedades en el tiempo a una frecuencia constante de 1 Hz.

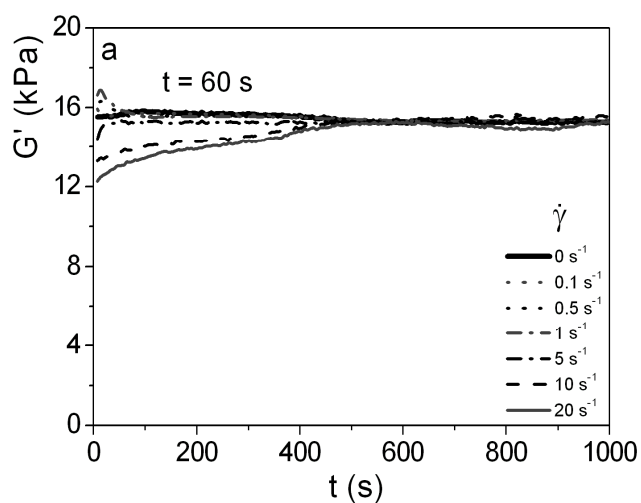


Figura VI.10. Barrido de tiempo para la mezcla LLDPE1/ LDPE5 al 15% en el estado fundido a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\omega = 1\text{ Hz}$ después de aplicar una determinada historia mecánica durante un tiempo de 60 s.

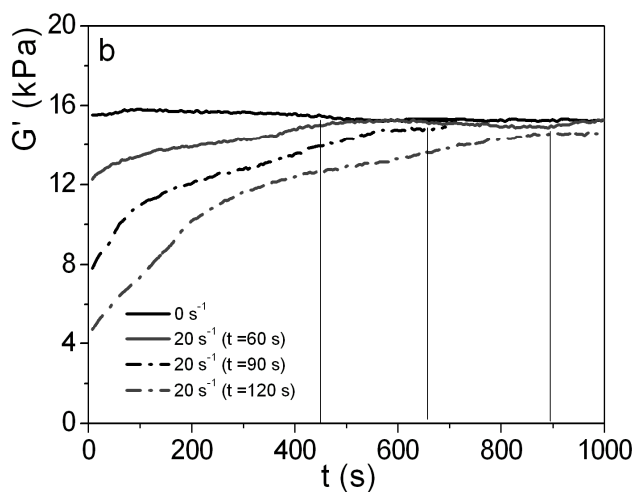


Figura VI.11. Barrido de tiempo para la mezcla LLDPE1/ LDPE5 al 15% en el estado fundido a la $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\omega = 1\text{ Hz}$, después de aplicar una determinada historia mecánica.

El resultado se observa en las **Figura VI.10** y **Figura VI.11**, donde se puede apreciar claramente que la aplicación de pequeñas velocidades de deformación ($0 - 20\text{ s}^{-1}$) a tiempos pequeños ($t < 60\text{ s}$), prácticamente no afectan a las propiedades

reológicas, lo que sugiere que no existen cambios importantes en la morfología de mezcla, si se acepta que la respuesta lineal es fiel reflejo de la morfología de mezcla. Al aumentar, a la velocidad de deformación más alta que es posible aplicar (20 s^{-1}), el tiempo de deformación (de 60 a 120 s), se aprecia un importante cambio en las propiedades iniciales de las mezclas inmiscibles LLDPE1/LDPE. Este fenómeno no ocurre sin embargo en las mezclas con interfase LLDPE3/LDPE. Según lo observado en la literatura, y expuesto anteriormente, las mezclas compatibilizadas, muestran una elevada estabilidad frente a la historia mecánica, algo que no ocurriría en mezclas inmiscibles con interfase abrupta, tal y como ocurre en las mezclas LLDPE1/LDPE. Se puede por tanto formular la hipótesis sobre el hecho de que la aplicación de una historia mecánica previa en el fundido afecta de gran manera a las propiedades viscoelásticas de las muestras como consecuencia del cambio morfológico.

El cambio es, sin embargo, transitorio, y las mezclas reconstruyen la morfología inicial, como pone de manifiesto el hecho de que el módulo elástico, G' , aumenta con el tiempo hasta alcanzar los valores característicos del estado no deformado previamente.

La aplicación del modelo de Palierne (ver **capítulo V, sección V.2.1**) a los valores iniciales de G' obtenidos en diferentes historias mecánicas previas, nos lleva a la conclusión de que se está produciendo un fenómeno de coalescencia en las mezclas LLDPE1/LDPE, ya que la disminución puede ser explicada si se introduce una variación en el parámetro α/R (ver **Figura VI.12**), que implica un considerable aumento en el tamaño de las gotas que forman la fase dispersa.

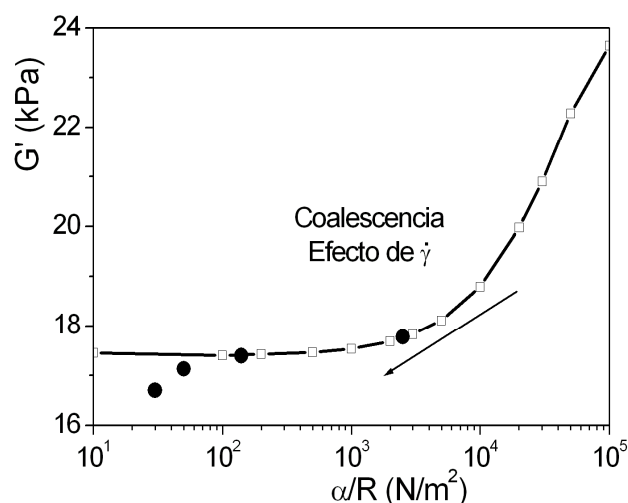


Figura VI.12. Módulo elástico, G' , frente al parámetro α/R para la muestra LLDPE1/LDPE5 a la $T = 160$ °C. Los símbolos huecos representan los datos obtenidos al aplicar el Modelo de Paliarne, mientras que los símbolos rellenos son los datos experimentales obtenidos al aplicar una deformación mecánica a la muestra.

Este resultado puede tener implicaciones importantes, ya que la extrema sensibilidad a los cambios morfológicos en el fundido de las mezclas LLDPE1/LDPE pueden ser muy importante, sobre todo en procesos en los que las velocidades de deformación son muy elevados como ocurre en los procesos de fabricación de películas. En estos procesos las deformaciones extensionales son intensas, y es sabido que este tipo de experimentos son mucho más efectivos en causar la extensión unidireccional de los elementos de un fluido que los procesos de torsión. El flujo de torsión, que se ha aplicado en estos experimentos se puede representar como una superposición de un flujo puramente rotacional más otro puramente extensional,²³⁴ como se indica en el esquema de la **Figura VI.13**. En los procesos extensionales las velocidades pueden ser lo suficientemente efectivas como para que se produzca incluso la rotura de las gotas, con las importante implicaciones morfológicas que esto puede tener. Probablemente, este fenómeno llegue a producirse en el proceso de extrusión-soplado al que se someten las películas, logrando dispersar muy bien la fase dispersa en la matriz, y por tanto impidiendo el desarrollo de superestructuras esferulíticas y mejorando notablemente las propiedades ópticas.

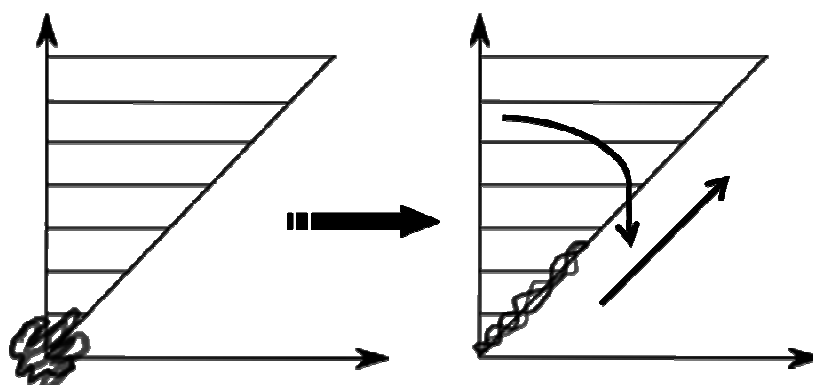


Figura VI.13. Representación esquemática de la deformación que sufre un polímero bajo la acción de un flujo de torsión. Las líneas de la figura de la izquierda indican las dos componentes (rotación+extensión) en las que se puede descomponer el flujo de torsión.

VI.3. Cristalización Inducida por el Flujo (CIF)

Si bien las mezclas LLDPE3/LDPE resultan ser bastante estables desde el punto de vista morfológico, es de esperar que estén sujetas a importantes fenómenos de orientación a nivel molecular, tal y como ha quedado reflejado en capítulos anteriores mediante medidas de rayos X (**sección III.2.2.a**). Los mecanismos de deformación han de verse reflejados en los procesos de cristalización. Contrariamente a lo que ocurre en los fluidos sencillos, las macromoléculas son sistemas complejos con una complicada microestructura caracterizada por multiplicidad en la escala de tiempos y tamaños. El ejemplo de los polímeros semicristalinos es característico de esta complejidad, y es debido a esto que las propiedades de estos materiales se ven muy afectadas por estos fenómenos (y de hecho pueden ser moduladas por los mismos), y pueden dar lugar al uso de materiales en una amplia gama de aplicaciones. Los mecanismos fundamentales relacionados con los fenómenos de orientación molecular y la cristalización no están todavía muy bien entendidos. Desde las primeras observaciones sobre la cristalización inducida por flujo en los años 60^{235,236} se han llevado a cabo numerosos esfuerzos desde los puntos de vista teórico y experimental con objeto de explicar y predecir las consecuencias de estos fenómenos a nivel

estructural.²³⁷⁻²⁵³ Se sabe que los procesos cinéticos de nucleación y crecimiento cristalino son extremadamente sensibles a las condiciones experimentales de temperatura, presión, deformación impuesta, tipo de flujo, y como no, a las características moleculares de los materiales, y más concretamente la distribución de peso molecular o la ramificación de cadena larga. Muchos de los polímeros semicristalinos, entre los que se encuentra el polietileno, cuando cristalizan bajo la acción de un flujo, ya sea de cizalla o elongacional, aceleran el proceso de cristalización y se observan unas estructuras que se denominan “shish-kebab”.^{249,251-261} Este tipo de estructura se diferencia bastante de la estructura esferulítica que se obtiene en ausencia de flujo. Como se puede ver en el esquema de la **Figura VI.14** consiste en una estructura longitudinal, similar a una fibra, que se conoce como shish que esta rodeada periódicamente por unas láminas que crecen de forma perpendicular a la dirección del shish, que es lo que se conoce como estructura kebab. El proceso de formación de este tipo de estructuras se desconoce, aunque recientemente el grupo del Prof. Muthukumar,²⁶² han propuesto un mecanismo mediante simulación por ordenador. En primer lugar se forma la parte denominada shish por la cristalización de las cadenas extendidas que pueden venir tanto del estado amorfo, mesomórfico o cristalino; mientras que la parte denominada kebab surge a partir de las cadenas que se encuentran enmarañadas y que cristalizan formando lamelas, para posteriormente ser adsorbidas sobre los shish, dando la estructura de shish kebab que se aprecia en la **Figura VI.14**. Además de la típica estructura de shish-kebab, recientemente Somani y col.²⁵¹ han hallado en el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), estructuras con múltiples shish.

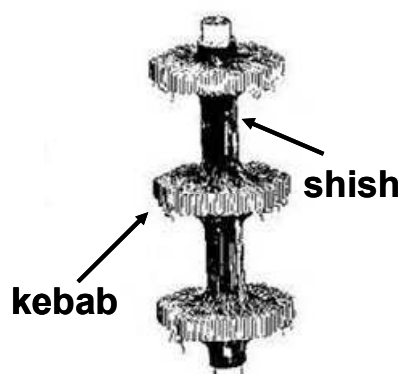


Figura VI.14. Esquema de la microestructura de shish-kebab que se desarrolla bajo la acción de un flujo.

Es conocido que los gradientes de flujo afectan en gran medida al proceso de cristalización; y por tanto, también afectan notablemente a las propiedades reológicas durante dichos procesos. Por tanto, la evolución de estas propiedades se puede utilizar para monitorizarlos. La reometría se puede emplear como técnica complementaria para estudiar los procesos de desarrollo estructural durante la cristalización. Es de esperar, por ejemplo, diferencias en la evolución de las propiedades viscoelásticas, debido a la distinta morfología que se desarrollan durante la misma.²⁶³ De hecho algunos autores defienden que estas técnicas son incluso mucho más sensibles que otras para seguir este tipo de procesos.²⁶⁴

VI.3.1. Experimentos de CIF mediante Reología

Se han realizado experimentos reológicos para monitorizar los procesos de cristalización inducida a una temperatura de 119 °C, tanto del polímero puro LLDPE3 como de las mezclas LLDPE1/LDPE5 (interfase abrupta) y LLDPE3/LDPE5 (interfase gruesa). Teniendo en cuenta que los datos encontrados en la bibliografía indican que en este tipo de experimentos las cadenas con alto peso molecular gobiernan la dinámica de la cristalización inducida por flujo,^{252,265} es de esperar que estos sistemas sean extremadamente sensibles a los procesos de orientación, por un lado debido a la presencia de colas de alto peso molecular en el LLDPE3, y por otro, dada la concentración de tiempos de relajación elevados debidos a la existencia de una fase dispersa con mayor tiempo de relajación.

Para la realización de estos experimentos se ha seguido el siguiente protocolo experimental:

- i) La mezcla se mantiene a una temperatura de 175 °C durante 30 minutos, para eliminar la historia previa de la mezcla y cualquier cristalinidad residual antes de comenzar el experimento.
- ii) Transcurridos los 30 minutos se disminuye la temperatura a una velocidad de enfriamiento constante de -2 °C/min , hasta alcanzar la temperatura a la cual se realiza el experimento.

- iii) Se sigue la evolución de la función viscosidad en el reómetro de torsión o la presión ejercida por el pistón cuando el experimento se realiza en el reómetro capilar, en función del tiempo bajo la aplicación de diferentes velocidades de deformación que van desde $0.01 - 200 \text{ s}^{-1}$.

El uso de los dos equipos (reómetro capilar y de torsión) permite ampliar el intervalo de velocidades de deformación de estudio, ya que el reómetro capilar permite obtener elevadas deformaciones mientras que con el de torsión se pueden alcanzar las más bajas. En la **Figura VI.15** se muestra un esquema de las condiciones experimentales aplicadas.

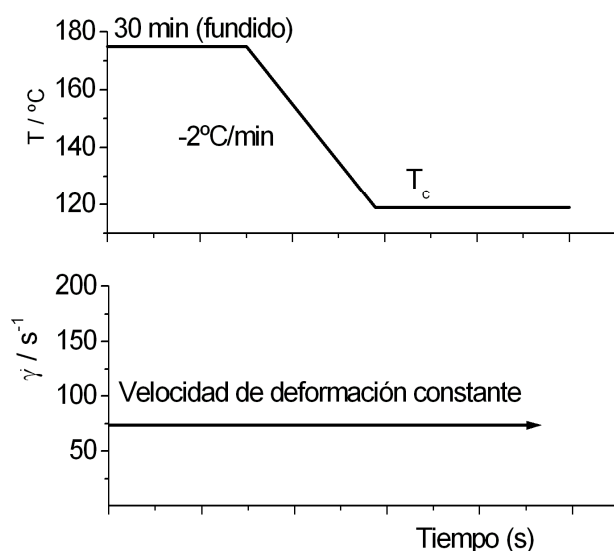


Figura VI.15. Descripción del protocolo experimental aplicado en los experimentos de CIF.

En el grupo de las poliolefinas, los LLDPE no se emplean normalmente para este tipo de experimentos. En la bibliografía se encuentran mayoritariamente los estudios realizados con polipropileno,²⁶⁶⁻²⁷⁵ en menor medida con polibutadieno²⁷⁶⁻²⁷⁹ y dentro del grupo de los polietilenos suelen ser polietilenos lineales de alta densidad (HDPE)²⁸⁰ o mezclas de polietilenos.^{281,282} A diferencia de otros LLDPE, el LLDPE3 sí es un buen candidato para este tipo de experimentos, ya que posee una fracción lineal con mayor tiempo de relajación que facilitará el proceso de cristalización inducida.

El flujo capilar que se puede desarrollar en los reómetros de extrusión tiene una gran ventaja respecto al de torsión, y es que se pueden lograr condiciones similares a las empleadas en el procesado de polímeros. En esta sección, los experimentos en flujo capilar, se han realizado en un intervalo de velocidades de deformación que van desde 1.3 hasta 200 s^{-1} . Este intervalo es similar al implicado en el proceso de extrusión soplado, que es el proceso por el cual se han obtenido las películas aquí estudiadas. Se observa que, tras un periodo de inducción durante el cual se alcanza el estado estacionario, la presión ejercida por el pistón se incrementa en el tiempo para una velocidad de pistón constante, tal y como se observa en la **Figura VI.16**. En estas condiciones se obtienen extruídos opacos, que llevan a considerar el hecho de que se este produciendo una cristalización inducida por el flujo. En la **Figura VI.16**, están representadas la mínima (1.3 s^{-1}) y máxima (210 s^{-1}) velocidad de deformación que se puede alcanzar en este equipo. Cabe destacar que para velocidades de deformación bajas, la medida tarda en estabilizarse y alcanzar el valor inicial mientras que a velocidades altas, ocurre un fenómeno distinto. Al trabajar a altas velocidades se observa que el valor inicial de viscosidad empieza a disminuir debido al calor generado por la fricción que produce un incremento de la temperatura local en el capilar y consecuentemente una disminución de la viscosidad, este fenómeno se conoce con el nombre de *calentamiento viscoso*.

El primer trabajo de cristalización inducida para el polietileno en un reómetro capilar es el publicado por Southern y Porter en 1970,²⁸³ posteriormente Cuculo y col. extendieron estos estudios para el caso del polietilentereftalato (PET).²⁸⁴⁻²⁸⁷ Estos autores centraron su atención en la convergencia de flujos que se origina a la entrada del capilar, para concluir que la formación de cristales debería atribuirse a la velocidad elongacional en el flujo convergente. Estos cristales pueden migrar hacia la entrada del capilar, ocasionando la opacidad en el extruído, así como un rápido incremento en la fuerza ejercida por el pistón. Este tipo de experimentos permite definir el denominado tiempo de inducción, t_i , definido como el tiempo al que comienza a aumentar la fuerza ejercida por el pistón, tal y como se aprecia en la **Figura VI.16**.

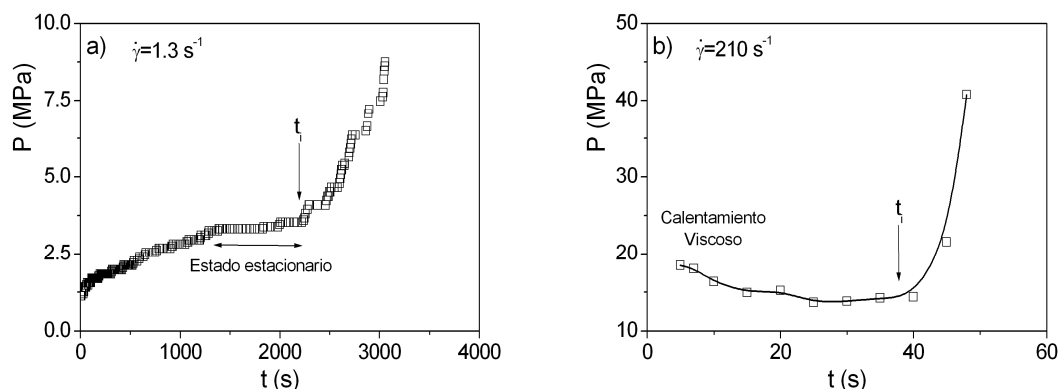


Figura VI.16. Ensayo para el polímero LLDPE3 en el reómetro capilar a $T = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$; donde se aprecia la evolución en el tiempo, de la presión ejercida por el pistón a una velocidad de deformación aparente de 1.3 s^{-1} (a) y 200 s^{-1} (b).

En la **Figura VI.17** se muestran para el LLDPE3 la variación de este tipo de experimentos con la temperatura de cristalización. Se han realizado ensayos a la velocidad de extrusión de 2.6 s^{-1} y a tres temperaturas diferentes, que siempre tienen que estar por debajo de la temperatura de fusión (en el LLDPE3 el primer pico de los que están a alta temperatura está a $119\text{ }^{\circ}\text{C}$) y por encima de la temperatura de cristalización ($107\text{ }^{\circ}\text{C}$). En todos los casos se observa un periodo inicial en el que la presión (reómetro capilar) que registra el equipo no varía antes de que estas magnitudes empiecen a aumentar drásticamente como consecuencia del inicio del proceso de cristalización. Cuando la temperatura a la que se realiza el experimento se encuentra más próxima a la temperatura de cristalización el proceso es más rápido, como se puede observar en la **Figura VI.17**. Esto se debe a que aumenta el grado de superenfriamiento que, en esa zona de temperaturas, es la fuerza que rige el proceso de cristalización.²⁸⁸ Precisamente este es el motivo por el cual de las tres temperaturas se ha elegido la de $119\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que es la temperatura en la que el periodo de inducción es mayor. Esto permite que se pueda realizar el estudio a un mayor número de velocidades de deformación, porque en este caso la cristalización es lo suficientemente lenta como para aplicar un amplio intervalo de velocidades de deformación.

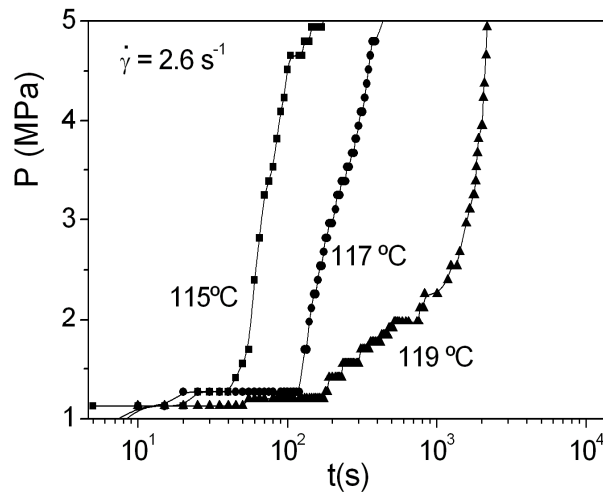


Figura VI.17. Experimentos de CIF para el LLDPE3 en el reómetro capilar a $v_0 = 2.6 \text{ s}^{-1}$ y a diferentes temperaturas: (■) 115 °C; (●) 117 °C; (▲) 119 °C.

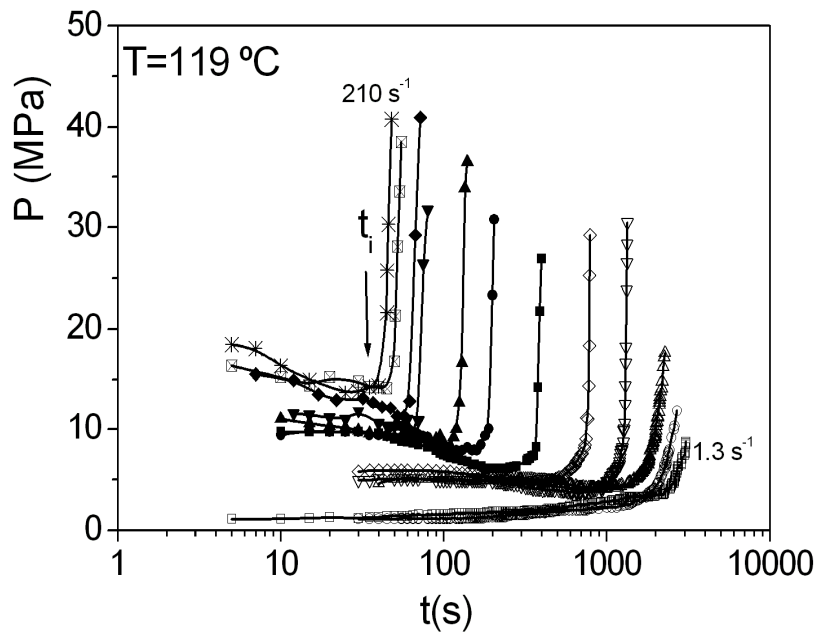


Figura VI.18. Experimentos de CIF para el LLDPE3 en el reómetro capilar a la $T_c = 119 \text{ °C}$ y a diferentes velocidades de extrusión desde 1.3 s^{-1} hasta 210 s^{-1} : (□) 1.3 s^{-1} ; (○) 2.6 s^{-1} ; (△) 3.9 s^{-1} ; (▽) 7.8 s^{-1} ; (◇) 13.1 s^{-1} ; (■) 26.2 s^{-1} ; (●) 52.3 s^{-1} ; (▲) 78.5 s^{-1} ; (▼) 131 s^{-1} ; (◆) 157 s^{-1} ; (⊠) 183 s^{-1} ; (*) 210 s^{-1} .

Como se ve en la **Figura VI.18**, al aumentar la velocidad que se aplica a la muestra se acelera notablemente el proceso de cristalización. A partir de esta representación se puede definir el tiempo de inducción para cada velocidad de deformación, cuando la magnitud que se está evaluando comienza a aumentar debido al inicio de la cristalización inducida por el flujo aplicado (ver **Figura VI.16**). La representación de estos valores de tiempo de inducción, frente a la velocidad de deformación a la que se realiza cada experimento se puede observar en la **Figura VI.22**. Los resultados muestran como este tipo de medidas reológicas son muy sensibles para investigar la influencia de un flujo sobre el proceso de cristalización y revela diferentes regímenes de cristalización que tienen lugar dependiendo de la intensidad del flujo.

Algunos autores, como Ogino y col.^{282,289} han estudiado el efecto que ejerce el flujo sobre los polímeros durante el proceso de cristalización y las microestructuras que se desarrollan bajo su acción llegando a describir tres regímenes de flujo diferenciados. Estos estudios permiten estimar unos valores críticos de velocidades de deformación, relacionados con los tiempos de relajación característicos del material, para la formación de estas estructuras y prevén una reducción del tiempo de inducción del proceso. Estos hallazgos muestran el importante papel que ejerce la relajación de las cadenas de polímero en la cristalización inducida por flujo. En la **Figura VI.19** se muestra el esquema propuesto por estos autores.²⁸⁹

En los experimentos de cristalización bajo un flujo, hay que considerar dos procesos de forma separada. Por un lado está el proceso de orientación de las cadenas poliméricas, y por otro lado los procesos de cristalización que tienen lugar. Ambos procesos compiten con la relajación de las cadenas poliméricas.

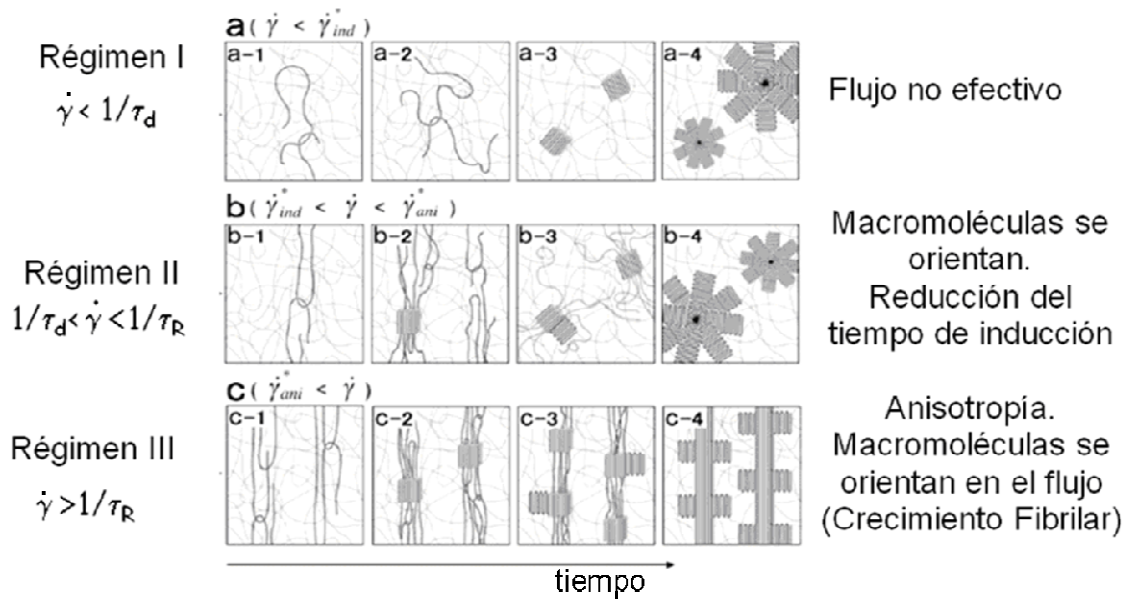


Figura VI.19. Esquema propuesto para Ogino y col.²⁸⁹ para explicar el proceso de cristalización inducido por flujo (CIF).

El proceso de relajación en las macromoléculas puede producirse mediante movimientos de reptación y/o mediante movimientos segmentales, cuyos tiempos de relajación característicos son el tiempo de reptación, τ_d , y el tiempo de Rouse, τ_R . El primero, también se conoce como tiempo de desligamiento del tubo y viene definido en la teoría clásica de reptación de Gennes y se describe como el tiempo máximo de relajación, es decir, el tiempo que necesita la la cadena para desligarse del tubo en el que estaba confinada.¹⁹¹ Por otro lado, el tiempo de relajación de Rouse, τ_R , es mucho menor y es el que explica de manera adecuada los movimientos de relajación en el fundido que involucran a un pequeño número de segmentos de cadena.¹⁹³ También se pueden definir los regímenes en función del número de Débora, De , ($De = \tau/t$).

En el **régimen I**, los valores de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) son menores que la velocidad de relajación del polímero, $1/\tau_d$, por lo que la deformación es tan pequeña que el flujo no es capaz de ejercer ninguna influencia sobre el proceso de cristalización, porque la macromolécula se relaja más rápido que el flujo, formándose la misma estructura esferulítica que se obtiene en ausencia de flujo. Cuando se aumenta la velocidad de deformación del flujo de manera que $1/\tau_d < \dot{\gamma} < 1/\tau_R$, se

alcanza el **régimen II**, el flujo ejerce una ligera influencia sobre las cadenas del polímero que se empiezan a orientar, se forman los primeros núcleos de cristalización antes que la macromolécula se relaje. Los pequeños dominios orientados que se originan, producen un aumento en la velocidad de nucleación, lo que conlleva, una reducción del tiempo de inducción, el polímero se empieza a orientar y el número de Débora en este régimen se define como $De_0 = t_d \dot{\gamma} = 1$. Este régimen ha sido estudiado desde el punto de vista teórico por Grizzuti y Mafettone.^{238,239} Estos autores parten del modelo de Doi-Edward, que describe de manera satisfactoria las características reológicas de polímeros de alto peso molecular en estado fundido¹⁹² y la aproximación de alineamiento independiente ("independent alignment approximation", IAA).²⁹⁰ La predicción que se obtiene a partir del modelo se aproxima bastante bien a los datos experimentales. Para estimar el efecto del flujo definen el parámetro, Θ , al que denominan tiempo de inducción adimensional, como el cociente entre la velocidad de nucleación en ausencia de flujo, N_0 , y la velocidad en presencia de flujo, N_f , como se puede observar en la **Ec. VI.3**, que es la expresión a la que llegan estos autores:

$$\Theta \equiv \frac{N_0}{N_f} = \frac{1}{1 + \Delta G_f / \Delta G_0} \exp \left[\frac{K_n}{T(\Delta G_0)^n} \left(\frac{1}{(1 + \Delta G_f / \Delta G_0)^n} - 1 \right) \right] \cong \frac{t_f}{t_0} \quad \text{Ec. VI.3}$$

en esta expresión el subíndice f se refiere a las condiciones bajo flujo, mientras que el subíndice 0 indica ausencia de flujo. La energía libre de Gibbs en ausencia de flujo, ΔG_0 , depende del calor latente de fusión, ΔH_0 , y de la temperatura de fusión del material, T_m ; mientras que en presencia de flujo, ΔG_f , sólo depende de la densidad de enmarañamientos y del número de Débora, De . Por lo tanto, en el modelo propuesto por Grizzuti y Mafettone, el tiempo de inducción adimensional, Θ , depende únicamente de cinco parámetros: el calor latente de fusión, ΔH_0 , la temperatura de fusión, T_m ; una constante denominada K_n , que tiene en cuenta factores energéticos y geométricos de los núcleos cristalinos; el peso molecular entre enmarañamientos, M_e ; y el tiempo de relajación, τ_d , que es el único parámetro variable del modelo. En general, dentro de un mismo tipo de materiales, se puede considerar aproximadamente constantes ΔH_0 y T_m , siendo el parámetro que varía más drásticamente el tiempo de relajación, τ , en función de las características moleculares (principalmente el peso molecular y su distribución).

Si en este tipo de experimentos de cristalización inducida por flujo, se normaliza el tiempo de inducción por el tiempo al que comienza la cristalización en ausencia de flujo, t_0 , y se representa frente a la velocidad de deformación normalizada para eliminar así el efecto del tiempo de relajación se observa que el comportamiento está controlado por dos parámetros, el peso molecular entre enmarañamientos, M_e y el grado de subenfriamiento, es decir, la diferencia de temperatura entre la temperatura de fusión y la temperatura a la que se realiza el experimento, ΔT . En la **Figura VI.20** se indica esquemáticamente las variaciones que causan estos dos parámetros. Para eliminar el efecto del tiempo de relajación, algunos autores directamente normalizan la velocidad de deformación por el tiempo de relajación del material, es decir realizan la representación frente al número de Débora ($De = \dot{\gamma} \tau$).²³⁹ Sin embargo, no siempre es fácil obtener el tiempo de relajación adecuado para realizar la normalización. Vega y col.²⁵² han demostrado que en estos materiales los tiempos que definen el paso entre transiciones, son muy parecidos a los que provienen de las especies con altos tiempos de relajación, por lo que son esos tiempos de relajación los adecuados para realizar la normalización y no así el tiempo de relajación promedio del sistema. Si no se dispone de este dato, otra manera es normalizar la velocidad de deformación a través de la velocidad de deformación crítica, $\dot{\gamma}_c$, que se define como la velocidad a la cual se empieza a acelerar la cristalización, ya que este parámetro también está relacionado con el tiempo de relajación.

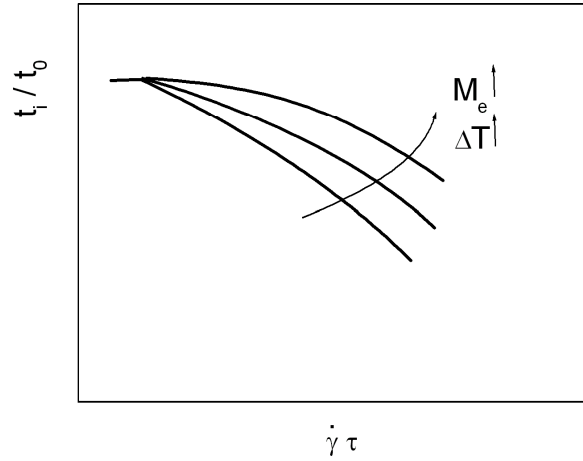


Figura VI.20. Representación esquemática de un experimento de CIF y como afectan dos parámetros experimentales como son el ΔT y el M_e dentro del régimen II.

Por último, el **régimen III** se define cuando $\dot{\gamma} > 1/\tau_R$, en este régimen el flujo produce una gran influencia sobre el proceso de cristalización, se genera un alineamiento molecular en la dirección del flujo dando lugar a estructuras anisotrópicas con una morfología fibrilar.^{291,292} En este caso el número de Débora se define como $De_s = t_R \dot{\gamma} = 1$.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la **Figura VI.21** se muestra un esquema de los tres regímenes en función del flujo.

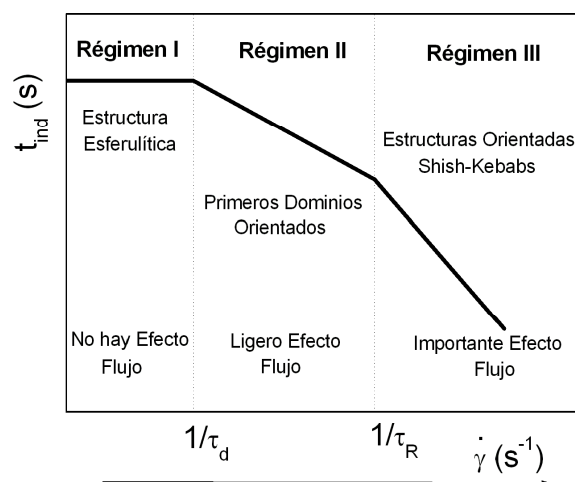


Figura VI.21. Representación esquemática de los tres regímenes de flujo y el tipo de morfología que se desarrolla (ver texto para la explicación).

A partir de la representación de la **Figura VI.18**, en la que se mostraban experimentos de cristalización inducida por flujo para el LLDPE3 a diferentes velocidades de deformación (1.3 hasta 210 s^{-1}); se puede definir el tiempo de inducción para cada velocidad de deformación, cuando la magnitud que se está evaluando comienza a aumentar debido al inicio de la cristalización inducida por el flujo aplicado (ver **Figura VI.16**). Si se representan estos valores de tiempo de inducción, frente a la velocidad de deformación a la que se realiza cada experimento se pueden obtener los diferentes regímenes de cristalización descritos en la literatura.^{252,271,282,289} Además de los experimentos realizados en el reómetro capilar, se ha ampliado el intervalo de estudio, en la zona de bajas velocidades de deformación con el reómetro de torsión, siguiendo el mismo protocolo experimental. Esto es lo que se muestra en la **Figura VI.22**.

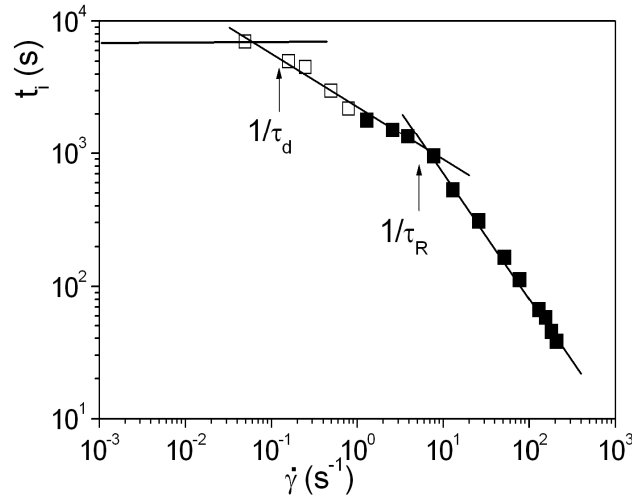


Figura VI.22. Tiempo al que comienza el proceso de cristalización frente a la velocidad de deformación para el LLDPE3 a la $T_c = 119$ °C. Los símbolos rellenos se han obtenido en el reómetro capilar y los símbolos huecos en el reómetro de torsión.

Los resultados muestran como este tipo de medidas reológicas son muy sensibles para investigar la influencia de un flujo sobre el proceso de cristalización y revela diferentes regímenes de cristalización que tienen lugar dependiendo de la intensidad del flujo. Los resultados obtenidos están de acuerdo tanto con los de Ogino y col.^{282,289} como con los de Vega y col..²⁵² Sin embargo, en los resultados obtenidos para el LLDPE3 no se puede observar el régimen adicional que describen Van Meerveld y col..²⁷¹ Estos autores, además de los regímenes indicados, obtienen un régimen intermedio que se origina antes del régimen final. En ese régimen, las cadenas poliméricas se encuentran alineadas pero mantienen su configuración gaussiana hasta que se produce una isomerización rotacional que genera una configuración no gaussiana, y es lo que ellos definen como el comienzo del régimen final, que se corresponde con una morfología totalmente orientada.

A partir de los datos reológicos en el estado fundido obtenidos en los **capítulos IV y V** es posible obtener el tiempo de reptación, τ_d , correspondiente a 119 °C. Para ese τ_d se puede estimar el τ_R mediante la **Ec. VI.4** :

$$\tau_R = \frac{\tau_d}{3Z} \quad \text{Ec. VI.4}$$

donde Z es el número medio de enmarañamientos definido como $Z = M_w/M_e$. Los valores obtenidos por GPC para el LLDPE3 es $Z = 150$, con $M_e = 790 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹⁹⁹ El valor teórico de τ_d y τ_R se corresponde bastante bien con el obtenido experimentalmente.

Los datos experimentales del LLDPE3, se han comparado con otros datos experimentales encontrados en la bibliografía²⁹³ tal y como se muestra en la **Figura VI.23**. Se observa que los datos de LLDPE3 siguen la misma tendencia que los presentados por Lagasse y Maxwell y como se espera al aumentar el ΔT , el efecto que ejerce el flujo es menos acusado.

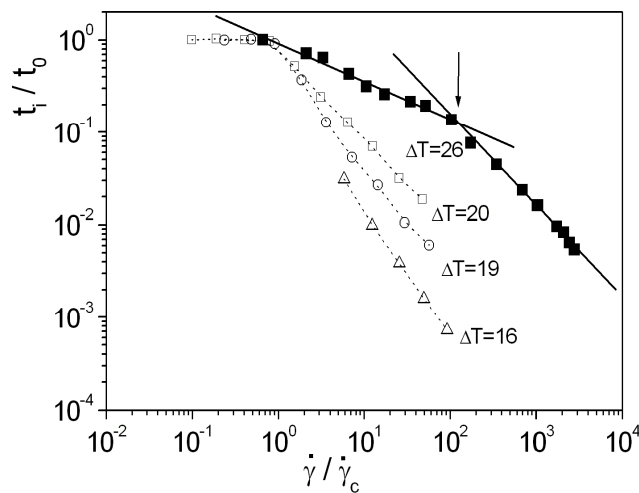


Figura VI.23. Datos experimentales de CIF para el LLDPE3 (■) a $T_c = 119 \text{ °C}$ y un polietileno lineal del tipo Ziegler Natta con $M_w = 189 \text{ Kg/mol}$ encontrado en la bibliografía²⁹³ (símbolos huecos) a diferentes temperaturas de cristalización: (□) $T_c = 125\text{°C}$; (○) $T_c = 126\text{°C}$; (△) $T_c = 129\text{°C}$

Como se ha comprobado en el **capítulo V**, en las mezclas al adicionar únicamente un 15% de LDPE a una matriz de LLDPE, se produce un gran aumento, incluso en dos órdenes de magnitud, en el tiempo de relajación del sistema. También se sabe que las especies de alto peso molecular, que poseen tiempos de relajación altos, gobiernan los procesos de CIF.²⁷¹ Por lo que si las especies con mayores

tiempos de relajación, son las que juegan un papel crucial en este tipo de experimentos, es de esperar que al evaluar las mezclas de LLDPE/LDPE se produzca una aceleración llamativa, del proceso de cristalización, respecto a la matriz.

Se han estudiado las mezclas LLDPE1/LDPE5 y LLDPE3/LDPE5, **Figura VI.24**. La primera de ellas, a pesar de carecer de componente interfacial, su tiempo de relajación máximo (τ_α) es un orden de magnitud superior al del LLDPE3 debido a la presencia de una fase dispersa, mientras que en la mezcla con componente interfacial el tiempo de relajación máximo (τ_β) llega a ser hasta dos órdenes de magnitud superior.

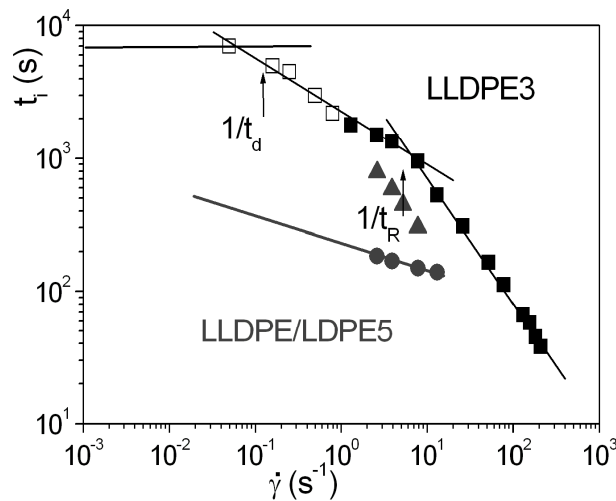


Figura VI.24. Tiempo al que comienza el proceso de cristalización frente a la velocidad de deformación a la $T_c = 119$ °C. LLDPE3 (■, □); LLDPE1/LDPE5 al 15% (▲); LLDPE3/LDPE5 al 15% (●). Los símbolos rellenos se han obtenido en el reómetro capilar y los símbolos huecos en el reómetro de torsión.

En la **Figura VI.24** se observa como se reducen drásticamente los tiempos a los que empieza la cristalización en las mezclas. Este aumento es muchísimo más acusado en la mezcla que tiene componente interfacial. La tendencia no es exactamente igual en ambas mezclas, posiblemente las diferencias encontradas se deban a las diferencias entre las dos matrices. Sin embargo, no se han podido realizar un estudio riguroso de CIF para la matriz LLDPE1, como el que se ha llevado a cabo para el LLDPE3, debido al ayudante de procesado que posee este material.



Capítulo VII. Conclusiones

VII. Conclusiones

En esta memoria de Tesis se presenta un estudio sobre la relación entre la morfología y las propiedades físicas de mezclas LLDPE/LDPE, en función de la arquitectura molecular característica de los componentes. También hay que destacar la relevancia que adquiere en el estudio, la interacción que se establece entre ambos componentes. Estas mezclas tienen una gran importancia a nivel industrial y, debido a la gran variedad de productos de este tipo existentes, se pueden obtener una gran variabilidad de propiedades en los productos finales. Este estudio se ha centrado principalmente en dos series de mezclas: una primera serie es la constituida por el LLDPE1, una matriz de origen metalocénico; y una segunda en la que la matriz es el LLDPE3, obtenido por una catálisis Ziegler-Natta. Las conclusiones más relevantes encontradas son las siguientes:

1. Todas las mezclas LLDPE/LDPE presentan valores de cristalinidad muy similares ($\alpha \cong 0.44$), por lo que no se encuentran grandes diferencias en las propiedades mecánicas, módulo elástico y microdureza, ya que estas magnitudes dependen fundamentalmente de la cristalinidad. La disminución que se produce al añadir LDPE, tanto en los valores de módulo como en los de

microdureza, es muy similar aunque parece existir una tendencia a valores inferiores en el caso de las mezclas en las que está involucrada la matriz Ziegler-Natta, LLDPE3. Esta disminución, si bien no es muy acusada, se observa principalmente en el módulo elástico obtenido en películas en la dirección longitudinal y este hecho se ha ligado en la literatura a fenómenos de orientación. La calorimetría también proporciona información muy interesante sobre el tipo de interacción que tiene lugar entre los componentes de las mezclas. En el caso de las mezclas cuya matriz es el polímero LLDPE1 (metaloceno), que es el material más homogéneo de los estudiados, indica que existe segregación entre la matriz y la fase dispersa en el estado sólido. Sin embargo, el resultado más interesante sucede cuando la matriz de las mezclas es el polímero LLDPE3 (Ziegler-Natta). El LLDPE3 es un material con mayor heterogeneidad molecular, que puede ser descrito como una mezcla de especies compuestas por una fracción más lineal y de mayor peso molecular inmersa en una matriz de polietileno ramificado. En este caso, en los termogramas de las mezclas, se aprecia una pérdida de la fracción de alto peso molecular del LLDPE3, y un aumento en la zona intermedia, lo que sugiere una parcial cocrystalización, hecho que puede ser interpretado como una mayor interacción entre los dos componentes.

2. Desde el punto de vista reológico, la morfología que se establece en las mezclas LLDPE/LDPE depende fundamentalmente de las características de la matriz (LLDPE). A partir de los resultados mostrados en esta memoria de Tesis, se puede concluir que este tipo de mezclas pueden ser inmiscibles (cumple el modelo de Palierne), cuando la matriz es homogénea (LLDPE1 y LLDPE2); o miscibles cuando la matriz es muy heterogénea, como en las mezclas con LLDPE4. Cuando la matriz es moderadamente heterogénea, como es el caso del LLDPE3, nuevamente surge el caso más interesante. Se trata de mezclas inmiscibles, en las que la interfase que se forma entre ambos componentes es suficientemente tensa como para poseer sus propias características viscoelásticas, observándose en el sistema una contribución adicional al espectro con altos tiempos de relajación. En las mezclas LLDPE3/LDPE el

sistema no está totalmente segregado, estableciéndose una interacción en la zona interfacial entre ambos componentes. Se ha aplicado con éxito, el modelo de Palierne extendido, válido para mezclas con interfase. Esta interfase explica la cocrystalización encontrada en el estado sólido, que ya indicaba una mayor interacción entre los componentes.

La interfase propuesta para las mezclas LLDPE3/LDPE, estaría constituida por la fracción menos ramificada, de alto peso molecular (se observa la pérdida de esta fracción en los termogramas), presente en el LLDPE3 y especies provenientes del LDPE. Además, la naturaleza (en cuanto a propiedades viscoelásticas) de la interfase depende del tipo de fase dispersa. Al aumentar la complejidad molecular del LDPE (LDPE1) se vuelve más importante la contribución interfacial. También ha quedado demostrado que la cantidad de material que existe en la interfase es la misma, independientemente de la naturaleza de la fase dispersa, ya que el componente limitante en la formación de la interfase es la fracción lineal del LLDPE3. La interfase que se forma entre ambos componentes es una unión muy íntima; muy difícil de alterar, incluso modificando las condiciones de mezclado; y, además, es un proceso cinéticamente muy rápido, ya que el tiempo que permanecen los polímeros puros en la extrusora para mezclarse es muy corto.

3. La presencia de esta interfase tiene grandes implicaciones en ciertas propiedades del producto durante el procesado y como producto final, tanto en el estado sólido como en el fundido:

- a) El tiempo de relajación asociado a la componente interfacial es muy elevado, de hecho es el tiempo máximo que se observa en el espectro de relajación del sistema. Las especies con tiempos de relajación elevados favorecen los procesos de orientación molecular. Por este motivo las mezclas LLDPE3/LDPE, presentan un mayor grado de orientación que las mezclas LLDPE1/LDPE; y a medida que aumenta la importancia de la interfase, también lo hace la orientación en el sistema. Los sistemas orientados son los que presentan las peores propiedades ópticas.

b) La presencia o no de la interfase ejerce un papel fundamental en los fenómenos inducidos por el flujo.

- Por una parte, las mezclas con LLDPE3 presentan sinergia en las propiedades elongacionales en el estado fundido. Esta sinergia se vuelve más acusada al aumentar la contribución interfacial. Estas propiedades son deseables en ciertas aplicaciones que requieren elevadas resistencias del fundido ("melt strength").

- Por otra parte, también es diferente el comportamiento que presentan las mezclas con o sin interfase frente a una deformación mecánica en el estado fundido. Si consideramos las mezclas como una matriz, formada por el LLDPE en la que hay dispersas gotas de LDPE, en el caso de las mezclas con interfase, al aplicarlas una historia mecánica no se observan cambios. Esto es atribuible a que la interfase estabiliza la gota y suprime los fenómenos de coalescencia o rotura de gota. Mientras que en el caso de las mezclas con LLDPE1 se observan ligeros cambios morfológicos. Sin embargo, debido a que la deformación que se ha aplicado es muy pequeña, los cambios son reversibles. Se ha analizado la variación que se produce en LLDPE1/LDPE5 y todo señala hacia un fenómeno de coalescencia. En el proceso de extrusión-soplado al que se someten las muestras, se alcanzan deformaciones muy elevadas, por lo que una hipótesis bastante factible es que la deformación producida sea suficiente como para provocar la ruptura de las gotas. Esto explicaría las excelentes propiedades ópticas que tienen estas mezclas; al romperse la gota, se favorece muy bien la dispersión del LDPE en la matriz de LLDPE1, impidiendo la formación de las superestructuras esferulíticas y por eso mejoran notablemente las propiedades ópticas. Probablemente el procesado en el caso de las mezclas con LLDPE3 tampoco sea capaz de romper la interfase, aunque favorecerá la elongación de la fase dispersa, aumentando así la orientación en el sistema.

- Finalmente, el elevado tiempo de relajación que poseen los sistemas con interfase influye notablemente en los fenómenos de cristalización inducida por flujo. En todas las mezclas, al introducir LDPE como fase dispersa, aumenta de forma considerable el tiempo de relajación respecto al de la matriz. Se ha

comprobado que en la mezcla LLDPE1/LDPE5 se disminuye considerablemente el tiempo al que comienza la cristalización respecto al del LLDPE3. Sin embargo, si la mezcla tiene interfase, la disminución del tiempo de inducción puede llegar a ser incluso de dos órdenes de magnitud. Este es el caso de la mezcla LLDPE3/LDPE5 que, aún siendo la que menor componente interfacial posee, es capaz de rebajar el tiempo al que se produce la cristalización en dos órdenes de magnitud, respecto al LLDPE3.

Capítulo VII. Bibliografía

VIII. Bibliografía

- (1) Fawcett, E. W.; Gibson, R. O. *Journal of the Chemical Society* **1934**, 386.
- (2) Batistini, A. *Macromolecular Symposia* **1995**, 100, 137.
- (3) Todo, A.; Kashiwa, N. *Macromolecular Symposia* **1996**, 101, 301.
- (4) Brydson, J. A. *Materiales Plásticos*; Instituto del Plástico y Caucho, CSIC: Madrid, 1977.
- (5) Small, P. A. **1975**.
- (6) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **1955**, 67, 541.
- (7) Platzer, N. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, R5.
- (8) Zhao, L.; Choi, P. *Materials and Manufacturing Processes* **2006**, 21, 135.
- (9) Nwabunma, D.; Kyu, T. *Polyolefin Blends*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2007.
- (10) Lemstra, P. J.; Kleintjens, L. A. *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, 1st ed.; Springer, 1989.

- (11) Koningsveld, R.; Kleintjens, L. A.; Leblans-Vinck, A. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 6423.
- (12) Choi, P. *Polymer* **2000**, 41, 8741.
- (13) Fan, Z. G. J.; Williams, M. C.; Choi, P. *Polymer* **2002**, 43, 1497.
- (14) Martínez-Salazar, J.; Cuesta, M. S.; Plans, J. *Polymer* **1991**, 32, 2984.
- (15) Plans, J.; Cuesta, M. S.; Martínez-Salazar, J. *Polymer* **1991**, 32, 2989.
- (16) Agamalian, M.; Alamo, R. G.; Kim, M. H.; Londono, J. D.; Mandelkern, L.; Wignall, G. D. *Macromolecules* **1999**, 32, 3093.
- (17) Alamo, R. G.; Graessley, W. W.; Krishnamoorti, R.; Lohse, D. J.; Londono, J. D.; Mandelkern, L.; Stehling, F. C.; Wignall, G. D. *Macromolecules* **1997**, 30, 561.
- (18) Alamo, R. G.; Londono, J. D.; Mandelkern, L.; Stehling, F. C.; Wignall, G. D. *Macromolecules* **1994**, 27, 411.
- (19) Barham, P. J.; Hill, M. J.; Goldbeck-Wood, G.; van Ruiten, J. *Polymer* **1993**, 34, 2981.
- (20) Barham, P. J.; Hill, M. J.; Keller, A.; Rosney, C. C. A. *Journal of Materials Science Letters* **1988**, 7, 1271.
- (21) Hill, M. J. *Polymer* **1994**, 35, 1991.
- (22) Hill, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1992**, 33, 4099.
- (23) Hill, M. J.; Barham, P. J.; Keller, A. *Polymer* **1992**, 33, 2530.
- (24) Hill, M. J.; Barham, P. J.; Keller, A.; Rosney, C. C. A. *Polymer* **1991**, 32, 1384.
- (25) Hill, M. J.; Barham, P. J.; van Ruiten, J. *Polymer* **1993**, 34, 2975.
- (26) Hill, M. J.; Puig, C. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 65, 1921.
- (27) Hill, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1994**, 35, 1802.
- (28) Morgan, R. L.; Hill, M. J.; Barham, P. J. *Polymer* **1999**, 40, 337.
- (29) Schipp, C.; Hill, M. J.; Barham, P. J.; Cloke, V. M.; Higgins, J. S.; Oiarzabal, L. *Polymer* **1996**, 37, 2291.
- (30) Hussein, I. A.; Williams, M. C. *Polymer Engineering and Science* **2001**, 41, 696.
- (31) Hameed, T.; Hussein, I. A. *Polymer* **2002**, 43, 6911.
- (32) Hussein, I. A.; Williams, M. C. *Rheologica Acta* **2004**, 43, 602.

- (33) Hussein, I. A.; Hameed, T.; Sharkh, B. F. A.; Mezghani, K. *Polymer* **2003**, *44*, 4665.
- (34) Hussein, I. A.; Hameed, T. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 2488.
- (35) Acierno, D.; Lamantia, F. P.; Curto, D. *Polymer Bulletin* **1984**, *11*, 223.
- (36) Acierno, D.; Curto, D.; Lamantia, F. P.; Valenza, A. *Polymer Engineering and Science* **1986**, *26*, 28.
- (37) Lamantia, F. P.; Acierno, D. *Polymer Engineering and Science* **1985**, *25*, 279.
- (38) Schlund, B.; Utracki, L. A. *Polymer Engineering and Science* **1987**, *27*, 359.
- (39) Utracki, L. A.; Schlund, B. *Polymer Engineering and Science* **1987**, *27*, 367.
- (40) Schlund, B.; Utracki, L. A. *Polymer Engineering and Science* **1987**, *27*, 380.
- (41) Utracki, L. A.; Schlund, B. *Polymer Engineering and Science* **1987**, *27*, 1512.
- (42) Schlund, B.; Utracki, L. A. *Polymer Engineering and Science* **1987**, *27*, 1523.
- (43) Cho, K.; Ahn, T. K.; Lee, B. H.; Choe, S. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *63*, 1265.
- (44) Cho, K. C.; Lee, B. H.; Hwang, K. M.; Lee, H. S.; Choe, S. J. *Polymer Engineering and Science* **1998**, *38*, 1969.
- (45) Lee, H.; Cho, K.; Ahn, T. K.; Choe, S.; Kim, I. J.; Park, I.; Lee, B. H. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1997**, *35*, 1633.
- (46) Rana, D.; Lee, C. H.; Cho, K.; Lee, B. H.; Choe, S. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69*, 2441.
- (47) Lee, H. S.; Denn, M. M. *Polymer Engineering and Science* **2000**, *40*, 1132.
- (48) Groves, D. J.; McLeish, T. C. B.; Chohan, R. K.; Coates, P. D. *Rheologica Acta* **1996**, *35*, 481.
- (49) Hu, S. R.; Kyu, T.; Stein, R. S. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1987**, *25*, 71.

- (50) Tashiro, K.; Izuchi, M.; Kobayashi, M.; Stein, R. S. *Macromolecules* **1994**, 27, 1221.
- (51) Tashiro, K.; Stein, R. S.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1992**, 25, 1801.
- (52) Kwag, H.; Rana, D.; Cho, K.; Rhee, J.; Woo, T.; Lee, B. H.; Choe, S. *Polymer Engineering and Science* **2000**, 40, 1672.
- (53) Zhao, H. Y.; Lei, Z. L.; Huang, B. T. *Polymer Journal* **1998**, 30, 149.
- (54) Liu, C. Y.; Wang, J.; He, J. S. *Polymer* **2002**, 43, 3811.
- (55) Aguilar, M.; Exposito, M. T.; Vega, J. F.; Munoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J. *Macromolecules* **2004**, 37, 681.
- (56) Peon, J.; Dominguez, C.; Vega, J. F.; Aroca, M.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Materials Science* **2003**, 38, 4757.
- (57) Robledo, N.; Vega, J. F.; Nieto, J.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 420.
- (58) Robledo, N.; Vega, J. F.; Nieto, J.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 3217.
- (59) Razavi-Nouri, M. *Polymer Testing* **2007**, 26, 108.
- (60) Singh, P. Morphology and rheology of binary blends of polypropylene and linear low density polyethylene, The University of Calgary 2000.
- (61) Tsenoglou, C. *Macromolecules* **1991**, 24, 1762.
- (62) Paliarne, J. F. *Rheologica Acta* **1990**, 29, 204.
- (63) Ashizawa, H.; Spruiell, J. E.; White, J. L. *Polymer Engineering and Science* **1984**, 24, 1035.
- (64) White, J. L.; Matsukura, Y.; Kang, H. J.; Yamane, H. *International Polymer Processing* **1987**, 1, 83.
- (65) Cooke, D. L.; Tikuisis, T. "Addition of branched molecules and high molecular weight molecules to improve optical properties of LLDPE film"; Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 1989.
- (66) Larena, A.; Pinto, G. *Polymer Engineering and Science* **1993**, 33, 742.
- (67) Stehling, F. C.; Stanley Speed, C.; Westerman, L. *Macromolecules* **1981**, 14, 698.
- (68) Johnson, M. B.; Wilkes, G. L.; Sukhadia, A. M.; Rohlfing, D. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, 2845.

- (69) Sukhadia, A. M.; Rohlfing, D. C.; Johnson, M. B.; Wilkes, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, 2396.
- (70) Bafna, A.; Beaucage, G.; Mirabella, F.; Skillas, G.; Sukumaran, S. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, 2923.
- (71) Minoshima, W.; White, J. L. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1986**, 19, 251.
- (72) Minoshima, W.; White, J. L. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1986**, 19, 275.
- (73) Steffl, T. Rheological and film blowing properties of various low density polyethylenes and their blends., Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- (74) Field, G. J.; Micic, P.; Bhattacharya, S. N. *Polymer International* **1999**, 48, 461.
- (75) Micic, P.; Bhattacharya, S. N.; Field, G. *Polymer Engineering and Science* **1998**, 38, 1685.
- (76) Micic, P.; Bhattacharya, S. N. *Polymer International* **2000**, 49, 1580.
- (77) Pérez, R.; Rojo, E.; Fernandez, M.; Leal, V.; Lafuente, P.; Santamaria, A. *Polymer* **2005**, 46, 8045.
- (78) Scholte, T. G.; Meijerink, N. L. J. *British Polymer Journal* **1977**, 9, 133.
- (79) Kuhn, R.; Kromer, H. *Colloid and Polymer Science* **1982**, 260, 1083.
- (80) Tackx, P.; Tacx, J. C. J. F. *Polymer* **1998**, 39, 3109.
- (81) Gedde, U. W. *Polymer Physics*, 1st ed.; Chapman & Hall: London, 1995.
- (82) Alizadeh, A.; Munoz-Escalona, A.; Lafuente, P.; Ramos, J. V. G.; Martinez-Salazar, J. *Polymer* **1999**, 40, 4345.
- (83) Brown, I. G.; Wetton, R. E.; Richardson, M. J.; Savill, N. G. *Polymer* **1978**, 19, 659.
- (84) Baltá-Calleja, F. J.; Martínez-Salazar, J.; Rueda, D. R. Microhardness. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2nd edition ed.; Sons, J. W., Ed., 1987; Vol. 7; pp 614.
- (85) *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*, 1 ed. Madrid, 2004.
- (86) Bragg, W. L. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1913**, 17, 43.

- (87) Alamo, R.; Mandelkern, L. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1986**, 24, 2087.
- (88) Schouterden, P.; Groeninckx, G.; Vanderheijden, B.; Jansen, F. *Polymer* **1987**, 28, 2099.
- (89) Alizadeh, A.; Richardson, L.; Xu, J.; McCartney, S.; Marand, H.; Cheung, Y. W.; Chum, S. *Macromolecules* **1999**, 32, 6221.
- (90) Crist, B.; Claudio, E. S. *Macromolecules* **1999**, 32, 8945.
- (91) Crist, B.; Williams, D. N. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **2000**, B39, 1.
- (92) Fu, Q.; Chiu, F. C.; McCreight, K. W.; Guo, M. M.; Tseng, W. W.; Cheng, S. Z. D.; Keating, M. Y.; Hsieh, E. T.; DesLauriers, P. J. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1997**, B36, 41.
- (93) Maderek, E.; Strobl, G. R. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1983**, 184, 2553.
- (94) Minick, J.; Moet, A.; Hiltner, A.; Baer, E.; Chum, S. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 58, 1371.
- (95) Sehanobish, K.; Patel, R. M.; Croft, B. A.; Chum, S. P.; Kao, C. I. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 51, 887.
- (96) Wang, C.; Chu, M. C.; Lin, T. L.; Lai, S. M.; Shih, H. H.; Yang, J. C. *Polymer* **2001**, 42, 1733.
- (97) Shan, G. F.; Yang, W.; Tang, X. G.; Yang, M. B.; Xie, B. H.; Fu, Q.; Mai, Y. W. *Polymer Testing* **2010**, 29, 273.
- (98) Exposito, M. T. Síntesis y caracterización de copolímeros de etileno/estireno obtenidos con catalizadores de centro activo único., Universidad Complutense de Madrid, 2006.
- (99) Exposito, M. T.; Vega, J. F.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, 1421.
- (100) Lobon-Poo, M.; Barcina, J. O.; Martinez, A. G.; Exposito, M. T.; Vega, J. F.; Martinez-Salazar, J.; Reyes, M. L. *Macromolecules* **2006**, 39, 7479.
- (101) Martin, S. Estructura y propiedades de copolímeros etileno y 1-hexeno obtenidos mediante catalizadores de centro activo único, Universidad Complutense de Madrid, 2004.

- (102) Kim, J. D.; Soares, J. B. P.; Rempel, G. L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, 37, 331.
- (103) Paredes, B.; Soares, J. B. P.; van Grieken, R.; Carrero, A.; Suarez, I. *Macromolecular Symposia* **2007**, 257, 103.
- (104) Crist, B.; Hill, M. J. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1997**, 35, 2329.
- (105) Kyu, T.; Hu, S. R.; Stein, R. S. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1987**, 25, 89.
- (106) Niaounakis, M.; Kontou, E. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2005**, 43, 1712.
- (107) Fang, Y. L.; Carreau, P. J.; Lafleur, P. G. *Polymer Engineering and Science* **2005**, 45, 1254.
- (108) Hussein, I. A.; Williams, M. C. *Polymer Engineering and Science* **2004**, 44, 660.
- (109) Chen, F.; Shanks, R. A.; Amarasinghe, G. *Polymer* **2001**, 42, 4579.
- (110) Tanem, B. S.; Stori, A. *Polymer* **2001**, 42, 5389.
- (111) Bensason, S.; Nazarenko, S.; Chum, S.; Hiltner, A.; Baer, E. *Polymer* **1997**, 38, 3513.
- (112) Hsieh, E. T.; Randall, J. C. *Macromolecules* **1982**, 15, 353.
- (113) Hsieh, E. T.; Randall, J. C. *Macromolecules* **1982**, 15, 1402.
- (114) Kimura, K.; Shigemura, T.; Yuasa, S. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, 3161.
- (115) Kimura, K.; Yuasa, S.; Maru, Y. *Polymer* **1984**, 25, 441.
- (116) Wild, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1982**, 20, 441.
- (117) Flores, A.; Pieruccini, M.; Nochel, U.; Stribeck, N.; Calleja, F. J. B. *Polymer* **2008**, 49, 965.
- (118) Sauer, B. B.; Kampert, W. G.; Blanchard, E. N.; Threefoot, S. A.; Hsiao, B. S. *Polymer* **2000**, 41, 1099.
- (119) Gunaratne, L.; Shanks, R. A. *European Polymer Journal* **2005**, 41, 2980.
- (120) Righetti, M. C.; Di Lorenzo, M. L.; Tombari, E.; Angiuli, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 4233.

- (121) Sohn, S.; Alizadeh, A.; Marand, H. *Polymer* **2000**, *41*, 8879.
- (122) Heck, B.; Siegenfuhr, S.; Strobl, G.; Thomann, R. *Polymer* **2007**, *48*, 1352.
- (123) Jungling, S.; Koltzenburg, S.; Mulhaupt, R. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 1.
- (124) Soga, K.; Kim, H. J.; Shiono, T. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, *14*, 765.
- (125) Lu, J. J.; Sue, H. J. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2002**, *40*, 507.
- (126) Bhardwaj, I. S.; Kumar, V.; Palanivelu, K. *Thermochimica Acta* **1988**, *131*, 241.
- (127) Drummond, K. M.; Hopewell, J. L.; Shanks, R. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 1009.
- (128) Frederix, C.; Lefebvre, J. M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Stoclet, G. *Polymer* **2010**, *51*, 2903.
- (129) Hiltner, A.; Wang, H.; Khariwala, D.; Cheung, W.; Chum, S.; Baer, E. *Festkörperstruktur und Eigenschaften von Neuartigen Olefin-blockcopolymeren* **2006**, *59*, 695.
- (130) Branciforti, M. C.; Pimentel, R.; Bernardi, A.; Bretas, R. E. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 3161.
- (131) Ania, F.; Martínez-Salazar, J.; Baltá-Calleja, F. J. *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 2934.
- (132) Baltá-Calleja, F. J.; Martínez-Salazar, J.; Asano, T. *Journal of Materials Science Letters* **1988**, *7*, 165.
- (133) Baltá-Calleja, F. J.; Martínez-Salazar, J.; Cackovic, H.; Lobodacackovic, J. *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 739.
- (134) Bayer, R. K.; Calleja, F. J. B.; Kilian, H. G. *Colloid and Polymer Science* **1997**, *275*, 432.
- (135) Flores, A.; Calleja, F. J. B.; Bassett, D. C. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1999**, *37*, 3151.
- (136) Martínez-Salazar, J.; Baltá Calleja, F. J. *Journal of Materials Science* **1983**, *18*, 1077.

- (137) Martínez-Salazar, J.; Balta-Calleja, F. J. *Journal of Materials Science Letters* **1985**, 4, 324.
- (138) Martínez-Salazar, J.; Camara, J. C. C.; Baltá-Calleja, F. J. *Journal of Materials Science* **1991**, 26, 2579.
- (139) Martínez-Salazar, J.; Canalda, J. C.; López Cabarcos, E.; Baltá-Calleja, F. J. *Colloid and polymer science* **1988**, 266, 41.
- (140) Martínez-Salazar, J.; Pena, J. G.; Baltá-Calleja, F. J. *Polymer Communications* **1985**, 26, 57.
- (141) Martínez-Salazar, J.; Tijero, J. M. G.; Calleja, F. J. B. *Journal of Materials Science* **1988**, 23, 862.
- (142) Rueda, D. R.; Martínez-Salazar, J.; Baltá-Calleja, F. J. *Journal of Materials Science* **1985**, 20, 834.
- (143) Flores, A.; Mathot, V. B. F.; Michler, G. H.; Adhikari, R.; Calleja, F. J. B. *Polymer* **2006**, 47, 5602.
- (144) Li, L. B.; de Jeu, W. H. *Macromolecules* **2004**, 37, 5646.
- (145) Hermans, P. H. *Contribution to the Physics of Cellulose Fibers*; Elsevier: Amsterdam, 1946.
- (146) Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*; Wiley: New York, 1969.
- (147) Stein, R. S. *Journal of Polymer Science* **1958**, 31, 327.
- (148) Stribeck, N. *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer, 2007.
- (149) Chen, H. Y.; Bishop, M. T.; Landes, B. G.; Chum, S. P. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 898.
- (150) Lee, L. B. W.; Register, R. A.; Dean, D. M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 413.
- (151) Mavridis, H.; Shroff, R. N. *Polymer Engineering and Science* **1992**, 32, 1778.
- (152) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (153) Acierno, D.; Brancaccio, A.; Curto, D.; Lamantia, F. P.; Valenza, A. *Journal of rheology* **1985**, 29, 323.
- (154) Carella, J. M.; Gotro, J. T.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1986**, 19, 659.

- (155) Malmberg, A.; Kokko, E.; Lehmus, P.; Lofgren, B.; Seppala, J. V. *Macromolecules* **1998**, 31, 8448.
- (156) Fujiyama, M.; Inata, H. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84, 2157.
- (157) Cross, M. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 765.
- (158) Lanfray, Y.; Marin, G. *Rheologica Acta* **1990**, 29, 390.
- (159) Vega, J.; Aguilar, M.; Peon, J.; Pastor, D.; Martinez-Salazar, J. *E-Polymers* **2002**.
- (160) Stadler, F. J.; Muenstedt, H. *Journal of Rheology* **2008**, 52, 697.
- (161) Aguilar, M.; Vega, J. F.; Sanz, E.; Martinez-Salazar, J. *Polymer* **2001**, 42, 9713.
- (162) Lai, S.; Knight, G. W. *Antec 93 : Be in That Number, Vols 1-3* **1993**, 39, 1188.
- (163) Shroff, R. N.; Mavridis, H. *Macromolecules* **1999**, 32, 8454.
- (164) Fernandez, M.; Vega, J. F.; Santamaria, A.; Munoz-Escalona, A.; Lafuente, P. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 973.
- (165) Santamaria, A.; Vega, J. F.; Munoz-Escalona, A.; Lafuente, P. *Macromolecular Symposia* **2000**, 152, 15.
- (166) Vega, J. F.; Santamaria, A.; Munoz-Escalona, A.; Lafuente, P. *Macromolecules* **1998**, 31, 3639.
- (167) Berger, L.; Meissner, J. *Rheologica Acta* **1992**, 31, 63.
- (168) Graessley, W. W.; Roovers, J. *Macromolecules* **1979**, 12, 959.
- (169) Graessley, W. W.; Raju, V. R. *Journal of Polymer Science-Polymer Symposia* **1984**, 77.
- (170) Kuhn, R.; Kromer, H.; Rossmannith, G. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1974**, 40, 361.
- (171) Yamaguchi, M.; Takahashi, M. *Polymer* **2001**, 42, 8663.
- (172) Combs, R. L.; Slonaker, D. F.; Coover, H. W. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 519.
- (173) Guillet, J. E.; Combs, R. L.; Slonaker, D. F.; Weemes, D. A.; Coover, H. W. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, 9, 767.
- (174) Hamielec, L. A.; Vlachopoulos, J. *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, 28, 2389.

- (175) Han, C. D.; Villamizar, C. A. *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, 22, 1677.
- (176) Han, C. D.; Yu, T. C.; Kim, K. U. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, 15, 1149.
- (177) Jacovic, M. S.; Pollock, D.; Porter, R. S. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23, 517.
- (178) Pedersen, S.; Ram, A. *Polymer Engineering and Science* **1978**, 18, 990.
- (179) Ram, A. *Polymer Engineering and Science* **1977**, 17, 793.
- (180) Wild, L.; Ranganath, R.; Knobloch, D. C. *Polymer Engineering and Science* **1976**, 16, 811.
- (181) Harrell, E. R.; Nakajima, N. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, 995.
- (182) Cole, K. S.; Cole, R. H. *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 341.
- (183) Lachtermacher, M. G.; Rudin, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 58, 2433.
- (184) Mavridis, H.; Shroff, R. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 49, 299.
- (185) Shroff, R.; Mavridis, H. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 57, 1605.
- (186) Shroff, R.; Prasad, A.; Lee, C. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1996**, 34, 2317.
- (187) Trinkle, S.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2001**, 40, 322.
- (188) van Gurp, M.; Palmen, J. *Rheology Bulletin* **1998**, 67, 5.
- (189) Vega, J. F.; Aguilar, M.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Rheology* **2003**, 47, 1505.
- (190) Trinkle, S.; Walter, P.; Friedrich, C. *Rheologica Acta* **2002**, 41, 103.
- (191) de Gennes, P. G. *Scaling Concept in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1979.
- (192) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press, Oxford University Press: New York, 1986.
- (193) Rouse, P. E. *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 1272.
- (194) Graessley, W. W. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1980**, 18, 27.

- (195) Daoud, M.; De Gennes, P. G. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1979**, 17, 1971.
- (196) des Cloizeaux, J. *Europhysics Letters* **1988**, 5, 437.
- (197) des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1990**, 23, 4678.
- (198) Marrucci, G. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1985**, 23, 159.
- (199) Ramos, J.; Vega, J. F.; Theodorou, D. N.; Martinez-Salazar, J. *Macromolecules* **2008**, 41, 2959.
- (200) Larson, R. G. *Macromolecules* **2001**, 34, 4556.
- (201) Das, C.; Inkson, N. J.; Read, D. J.; Kelmanson, M. A.; McLeish, T. C. B. *Journal of Rheology* **2006**, 50, 207.
- (202) Chen, X.; Costeux, C.; Larson, R. G. *Journal of Rheology* **2010**, 54, 1185.
- (203) Ghijssels, A.; Ente, J. *International Polymer Processing* **1992**, 7, 44.
- (204) Peon, J.; Aguilar, M.; Vega, J. F.; del Amo, B.; Martinez-Salazar, J. *Polymer* **2003**, 44, 1589.
- (205) Friedrich, C.; Antonov, Y. Y. *Macromolecules* **2007**, 40, 1283.
- (206) Jacobs, U.; Fahrlander, M.; Winterhalter, J.; Friedrich, C. *Journal of rheology* **1999**, 43, 1495.
- (207) Riemann, R. E.; Cantow, H. J.; Friedrich, C. *Macromolecules* **1997**, 30, 5476.
- (208) Paul, D. R.; Newman, S. *Polymers Blends*; Academic Press: New York, 1978.
- (209) Riemann, R. E.; Cantow, H. J.; Friedrich, C. *Polymer Bulletin* **1996**, 36, 637.
- (210) Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Velankar, S.; Macosko, C. W.; Moldenaers, P. *Journal of rheology* **2004**, 48, 143.
- (211) Huo, Y. L.; Groeninckx, G.; Moldenaers, P. *Rheologica Acta* **2007**, 46, 507.
- (212) Yee, M.; Calvao, P. S.; Demarquette, N. R. *Rheologica Acta* **2007**, 46, 653.
- (213) Malmberg, A.; Liimatta, J.; Lehtinen, A.; Lofgren, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 6687.

- (214) Kraft, M.; Meissner, J.; Kaschta, J. *Macromolecules* **1999**, 32, 751.
- (215) Wagner, M. H.; Kheirandish, S.; Yamaguchi, M. *Rheologica Acta* **2004**, 44, 198.
- (216) Oldroyd, J. G. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1953**, 218, 122.
- (217) Dealy, J. M.; Wissbrun, K. J. *Melt rheology and its role in plastics processing - Theory and applications*; Van Nostrand-Reinhold: New York, 1990.
- (218) Lenk, R. S. *Plastics rheology - Mechanical behaviour of solid and liquid polymers*; Wiley Interscience: New York, 1968.
- (219) Han, C. D. *Rheology of Polymer Processing*; Academic Press: New York, 1976.
- (220) Meissner, J. *Pure and Applied Chemistry* **1975**, 42, 553.
- (221) Bernnat, A. *Polymer Melt Rheology and the Rheotens Test*, Universit at Stuttgart, 2001.
- (222) White, J. L.; Yamane, H. *Pure and Applied Chemistry* **1987**, 59, 193.
- (223) Meissner, J. *Rheologica Acta* **1971**, 10, 230.
- (224) Münstedt, H.; Kurzbeck, S.; Egersdörfer, L. *Rheologica Acta* **1998**, 37, 21.
- (225) Bernnat, A.; Wagner, M. H. *International Polymer Processing* **1999**, 14, 336.
- (226) Bagley, E. B. *Journal of Applied Physics* **1957**, 28, 624.
- (227) Wagner, M. H.; Schulze, V.; Gottfert, A. *Polymer Engineering and Science* **1996**, 36, 925.
- (228) Ghijsels, A.; Ente, J.; Raadsen, J. *International Polymer Processing* **1990**, 5, 284.
- (229) Elemans, P. H. M.; Janssen, J. M. H.; Meijer, H. E. H. *Journal of Rheology* **1990**, 34, 1311.
- (230) Lepers, J. C.; Favis, B. D. *Aiche Journal* **1999**, 45, 887.
- (231) Ramic, A. J.; Stehlin, J. C.; Hudson, S. D.; Jamieson, A. M.; Manas-Zloczower, I. *Macromolecules* **2000**, 33, 371.
- (232) Sundararaj, U.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1995**, 28, 2647.

- (233) Van Puyvelde, P.; Velankar, S.; Moldenaers, P. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, 6, 457.
- (234) Smith, D. E.; Babcock, H. P.; Chu, S. *Science* **1999**, 283, 1724.
- (235) Binsbergen, F. L. *Nature* **1966**, 211, 516.
- (236) Keller, A.; Machin, M. J. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1967**, 1, 41
- (237) Bushman, A. C.; McHugh, A. J. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1996**, 34, 2393.
- (238) Coppola, S.; Balzano, L.; Gioffredi, E.; Maffettone, P. L.; Grizzuti, N. *Polymer* **2004**, 45, 3249.
- (239) Coppola, S.; Grizzuti, N.; Maffettone, P. L. *Macromolecules* **2001**, 34, 5030.
- (240) Doufas, A. K.; Dairanieh, I. S.; McHugh, A. J. *Journal of Rheology* **1999**, 43, 85.
- (241) Doufas, A. K.; McHugh, A. J.; Miller, C. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2000**, 92, 27.
- (242) Hsiao, B. S.; Yang, L.; Somani, R. H.; Avila-Orta, C. A.; Zhu, L. *Physical Review Letters* **2005**, 94.
- (243) Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E.; Stadlbauer, M. *Rheologica Acta* **2003**, 42, 355.
- (244) Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y.; Kasahara, T.; Yamaguchi, N.; Karino, T.; Shibayama, M.; Kornfield, J. A. *Science* **2007**, 316, 1014.
- (245) Mackley, M. R.; Keller, A. *Polymer* **1973**, 14, 16.
- (246) McHugh, A. J.; Forrest, E. H. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1975**, B 11, 219.
- (247) Mukherjee, J.; Wilson, S.; Beris, A. N. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2004**, 120, 225.
- (248) Reiter, G.; Strobl, G. *Progress in Understanding Polymer Crystallization*; Springer: Berlin, 2007.
- (249) Schultz, J. M. *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers* Oxford University Press: New York, 2001.
- (250) Sieglauff, C. L.; O'Leary, K. J. *Trans Soc Rheol* **1970**, 14, 49.
- (251) Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. *Polymer* **2005**, 46, 8587.

- (252) Vega, J. F.; Hristova, D. G.; Peters, G. W. M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 98, 655.
- (253) Zuidema, H.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecular Theory and Simulations* **2001**, 10, 447.
- (254) Bashir, Z.; Odell, J. A.; Keller, A. *Journal of Materials Science* **1984**, 19, 3713.
- (255) Bashir, Z.; Odell, J. A.; Keller, A. *Journal of Materials Science* **1986**, 21, 3993.
- (256) Odell, J. A.; Grubb, D. T.; Keller, A. *Polymer* **1978**, 19, 617.
- (257) Pennings, A. J. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1977**, 59, 55.
- (258) Pennings, A. J.; Kiel, A. M. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* **1965**, 205, 160.
- (259) Walczak, Z. K., 1st ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2002.
- (260) Ward, I. M. *Structure and Properties of Oriented Polymers* 1st ed.; Chapman & Hall: London, 1975.
- (261) Ziabicki, A. *Fundamentals of fibre formation: The science of fibre spinning and drawing* John Wiley & Sons New York, 1976.
- (262) Dukovski, I.; Muthukumar, M. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, 6648.
- (263) Boutahar, K.; Carrot, C.; Guillet, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 1921.
- (264) Khanna, Y. P. *Macromolecules* **1993**, 26, 3639.
- (265) Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 2583.
- (266) Dai, S. C.; Qi, F. H.; Tanner, R. I. *Polymer Engineering and Science* **2006**, 46, 659.
- (267) Martins, J. A.; Zhang, W.; Brito, A. M.; Infante, U.; Romero, M.; Soares, F. O. *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, 6.
- (268) Scelsi, L.; Mackley, M. R. *Rheologica Acta* **2008**, 47, 895.
- (269) Housmans, J.-W.; Steenbakkers, R. J. A.; Roozmond, P. C.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2009**.
- (270) Wang, Y.; Meng, K.; Hong, S.; Xie, X. M.; Zhang, C. G.; Han, C. C. *Polymer* **2009**, 50, 636.

- (271) van Meerveld, J.; Peters, G. W. M.; Hutter, M. *Rheologica Acta* **2004**, *44*, 119.
- (272) Elmoumni, A.; Winter, H. H. *Rheologica Acta* **2006**, *45*, 793.
- (273) Vega, J. F.; Hristova, D. G.; Peters, G. W. M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *98*, 655.
- (274) Yu, F.; Zhang, H.; Liao, R.; Zheng, H.; Yu, W.; Zhou, C. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 2110.
- (275) Janeschitz-Kriegl, H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4448.
- (276) Hadinata, C.; Boos, D.; Gabriel, C.; Wassner, E.; Rullmann, M.; Kao, N.; Laun, M. *Journal of rheology* **2007**, *51*, 195.
- (277) Hadinata, C.; Gabriel, C.; Ruellmann, M.; Kao, N.; Laun, H. M. *Rheologica Acta* **2006**, *45*, 539.
- (278) Hadinata, C.; Gabriel, C.; Ruellmann, M.; Kao, N.; Laun, H. M. *Rheologica Acta* **2006**, *45*, 631.
- (279) Tanner, R. I.; Hadinata, C.; LeeWo, D. *Rheologica Acta* **2009**, *48*, 499.
- (280) Hassell, D. G.; Mackley, M. R. *Rheologica Acta* **2008**, *47*, 435.
- (281) Liang, S.; Wang, K.; Tang, C. Y.; Zhang, Q.; Du, R. N.; Fua, Q. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 9.
- (282) Matsuba, G.; Sakamoto, S.; Ogino, Y.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7270.
- (283) Southern, J. H.; Porter, R. S. *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, *14*, 2305.
- (284) Griswold, P. D.; Cuculo, J. A. *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, *22*, 163.
- (285) Griswold, P. D.; Cuculo, J. A. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **1977**, *15*, 1291.
- (286) Crater, D. H.; Cuculo, J. A.; Boudreaux Jr, E. *Polymer Engineering and Science* **1980**, *20*, 324.
- (287) Crater, D. H.; Cuculo, J. A. *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics* **1983**, *21*, 2219.
- (288) Turnbull, D.; Fisher, J. C. *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 71.

- (289) Ogino, Y.; Fukushima, H.; Takahashi, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Macromolecules* **2006**, 39, 7617.
- (290) Marrucci, G.; Grizzuti, N. *Journal of Rheology* **1983**, 27, 433.
- (291) Acierno, S.; Palomba, B.; Winter, H. H.; Grizzuti, N. *Rheologica Acta* **2003**, 42, 243.
- (292) van der Beek, M. H. E. Specific volume of polymers: Influence of the thermomechanical history, Eindhoven University of Technology, 2005.
- (293) Lagasse, R. R.; Maxwell, B. *Polymer Engineering and Science* **1976**, 16, 189.
- (294) Aguilar, M.; Martin, S.; Vega, J. F.; Munoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2005**, 43, 2963.
- (295) Aiji, A.; Sammut, P.; Huneault, M. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 3070.
- (296) Datta, N. K.; Birley, A. W. *Plastics and Rubber Processing and Applications* **1983**, 3, 237.
- (297) Delgadillo-Velazquez, O.; Hatzikiriakos, S. G.; Sentmanat, M. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008**, 46, 1669.
- (298) Ho, K.; Kale, L.; Montgomery, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, 1408.
- (299) Kyu, T.; Hu, S. R.; Stein, R. S. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1987**, 25, 89.
- (300) Muller, A. J.; Balsamo, V.; Dasilva, F.; Rosales, C. M.; Saez, A. E. *Polymer Engineering and Science* **1994**, 34, 1455.
- (301) Peon, J.; Vega, J. F.; Del Amo, B.; Martinez-Salazar, J. *Polymer* **2003**, 44, 2911.
- (302) Ree, M.; Kyu, T.; Stein, R. S. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1987**, 25, 105.
- (303) Yamaguchi, M.; Abe, S. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 3153.



Apéndice

Apéndice I: Revisión Bibliográfica sobre Mezclas LLDPE/LDPE

Como se ha indicado en la **sección 1.2**, a continuación se detallan algunos de los trabajos encontrados en la literatura para los sistemas LLDPE/LDPE.

Tabla A.1. Resumen bibliográfico para las mezclas LLDPE/LDPE. Para determinar la miscibilidad se han empleado diversas técnicas como DSC, reología o técnicas morfológicas.

<i>Materiales</i>	<i>Referencia</i>	<i>Miscibilidad</i>
mPE (but, 118.2kg/mol, 10.7 CH ₃)/UHMWPE	Aguilar y col. (2005) ²⁹⁴	Inmiscible
LLDPE (but, $\rho=0.92$, 11 CH ₃)/LDPE LLDPE (hex, $\rho=0.92$, 11 CH ₃)/LDPE LLDPE oct, $\rho=0.92$, 11 CH ₃)/LDPE	Ajii y col. (2003) ²⁹⁵	Inmiscible Inmiscible Inmiscible
ZN-LLDPE(oct, $\rho=0.919$, 15.5 CH ₃)/LDPE	Cho y col. (1998) ⁴⁴	Miscible en estado fundido. Separación fases estado sólido.
LLDPE (133kg/mol, $\rho=0.918$)/LDPE	Datta y col. (1983) ²⁹⁶	Parcialmente Miscibles
mLLDPE (but, $\rho=0.900$)/LDPE mLLDPE (oct, $\rho=0.920$)/LDPE ZN-LLDPE (hex, $\rho=0.917$)/LDPE ZN-LLDPE (hex, $\rho=0.920$)/LDPE	Delgadillo-Velazquez y col. (2008) ²⁹⁷	Metalocenos son micibles ZN miscibles a baja [LDPE], al aumentar [LDPE] inmiscibles.
ZN-LLDPE (hex, $\rho=0.91$, 20 CH ₃)/LDPE	Drummond y col. (2000) ¹²⁷	Miscible
mLLDPE(hex, 112kg/mol, $\rho=0.918$, 0 LCB)/LDPE mLLDPE(oct, 102kg/mol, $\rho=0.912$, 17.7LCB)/LDPE	Fang y col. (2005) ¹⁰⁷	Inmiscible Miscible
mLLDPE (hex, 67kg/mol, $\rho=0.900$, 21CH ₃)/LDPE mLLDPE (hex, 108kg/mol, $\rho=0.900$, 18 CH ₃)/LDPE mLLDPE (but, 110kg/mol, $\rho=0.900$, 20CH ₃)/LDPE	Hameed y col. (2002) ³¹	Miscible Parcialmente Misc. Inmiscible a [LDPE] altas. Longitud de SCB no afecta.
ZN-LLDPE(oct, 40kg/mol, 3.0 mol) / LDPE(112kg/mol)	Hill y col. (1997) ²⁶	Inmiscibles
Varias mezclas mLLDPE /LDPE Varias mezclas ZN-LLDPE /LDPE	Ho y col. (2002) ²⁹⁸	Inmiscible Miscible

*En todos los casos el contenido de CH₃ está referido a 1000C.

(Continuación)

Materiales	Referencia	Miscibilidad
ZN-LLDPE (but, $\rho=0.92$, 22 CH ₃)/LDPE	Hussein y col. (2002) ³⁰	Inmiscible a [LDPE]>50%
mLLDPE (hex, 102kg/mol, $\rho=0.912$, 14.4CH ₃)/LDPE mLLDPE (hex, 97kg/mol, $\rho=0.883$, 32.2 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (hex, 102kg/mol, $\rho=0.917$, 16.7 CH ₃)/LDPE	Hussein y col. (2003) ³³	Parcialmente Miscible Casi Miscible Más miscible que el metaloceno
ZN-LLDPE (but, 59kg/mol, $\rho=0.92$, 20 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (but, 105kg/mol, $\rho=0.92$, 22 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (oct, 106kg/mol, $\rho=0.92$, 15 CH ₃)/LDPE	Hussein y col. (2004) ³²	Casi Miscible Inmiscible (>50%) Inmiscible
mLLDPE(hex, 102kg/mol, $\rho=0.912$, 14 CH ₃)/LDPE mLLDPE(hex, 97kg/mol, $\rho=0.883$, 32 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (hex, 107kg/mol, $\rho=0.917$, 17 CH ₃)/LDPE	Hussein y col. (2005) ³⁴	Inmiscible Miscible Parcialmente Misc. (3 picos DSC)
mLLDPE (oct, 77kg/mol, $\rho=0.922$, 11 CH ₃)/LDPE mLLDPE (oct, 69kg/mol, $\rho=0.902$, 30 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (oct, 102kg/mol, $\rho=0.923$, 13 CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (oct, 105kg/mol, $\rho=0.902$, 35 CH ₃)/LDPE	Hussein y col. (2004) ¹⁰⁸	Casi Miscible Casi Miscible Inmiscible Inmiscible
ZN-LLDPE (but, 18 CH ₃)/LDPE	Kyu y col. (1987) ²⁹⁹	Inmiscibles
ZN-LLDPE (oct, $\rho=0.919$, 15-16 CH ₃)/LDPE	Lee y col. (1997) ⁴⁵	Inmiscibles
ZN-LLDPE (hex, 64kg/mol, 10CH ₃)/LDPE ZN-LLDPE (hex, 134kg/mol, 16 CH ₃)/LDPE	Lee y col. (2000) ⁴⁷	Parcialmente Miscibles
mLLDPE (but, $\rho=0.93$, 27 CH ₃)/LDPE	Liu y col. (2002) ⁵⁴	Inmiscible
HDPE(100kg/mol/ varios LDPE	Martínez-Salazar y col. (1991) ¹⁴	Miscibles si LDPE tiene 20-30 CH ₃ , a mayor número de CH ₃ son Inmiscibles
ZN-LLDPE (oct)/LDPE (LLDPE $\leq 25\%$)	Muller y col. ³⁰⁰ (1994)	Parcialmente Miscibles
mLLDPE(oct, $\rho=0.92$)/LDPE (22%) ZN-LLDPE(oct, $\rho=0.92$)/LDPE (22%)	Niaounakis y col. (2005) ¹⁰⁶	Miscible Inmiscible
mLLDPE(hex, $\rho=0.92$, 10CH ₃)/LDPE	Perez y col. (2005) ⁷⁷	Miscibles, excepto a concentraciones ~50%
mPE(180kg/mol, 0 CH ₃)/EVAc ^a (91.1kg/mol, 5.5CH ₃ , LCB<0.5)	Peón y col. (2003) ³⁰¹	Inmiscibles

*En todos los casos el contenido de CH₃ está referido a 1000C.^aEl polímero EVAC posee LCB y se puede comparar al LDPE.

(Continuación)

<i>Materiales</i>	<i>Referencia</i>	<i>Miscibilidad</i>
mPE(180kg/mol, 0 CH ₃)/LDPE	Peón y col. (2003) ⁵⁶	Inmiscibles a baja [LDPE] Parcialmente Miscibles a alta [LDPE]
ZN-LLDPE (but, $\rho=0.920$, 18 CH ₃)/LDPE	Ree y col. (1987) ³⁰²	Miscibles estado fundido. Inmiscibles estado sólido.
mLLDPE (hex, 108.2 kg/mol, $\rho=0.918$)/LDPE (tubular) ZN-LLDPE (oct, 112.4 kg/mol, $\rho=0.919$)/LDPE (tubular)	Robledo y col. (2009) ⁵⁷	Inmiscibles Inmiscibles, interfase gruesa.
ZN-LLDPE (oct, 112.4 kg/mol, $\rho=0.919$)/LDPE(autocla.) ZN-LLDPE (oct, 112.4 kg/mol, $\rho=0.919$)/LDPE (tubular)	Robledo y col. (2011) ⁵⁸	Inmiscibles, interfase gruesa. Inmiscibles, interfase gruesa.
LLDPE(133Kg/mol,)/LDPE	Utraki y col. (1987) ⁴¹	Inmiscibles
mLLDPE (hex, $\rho=0.900$, 18.6 CH ₃)/LDPE (0-100%)	Yamaguchi y col. (1999) ³⁰³	Miscibles

*En todos los casos el contenido de CH₃ está referido a 1000C.

